

AMANDA MARIANO PEDROSO

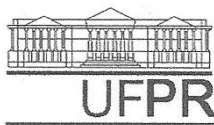
**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO CATALÍTICO DE UMA UNIDADE DE  
CRAQUEAMENTO PETROQUÍMICO PARA FABRICAÇÃO DE BLOCOS  
CERÂMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais (PIPE), do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. PhD. Vsevolod Mymrine

**CURITIBA  
2012**

## TERMO DE APROVAÇÃO

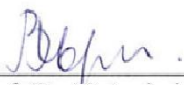



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

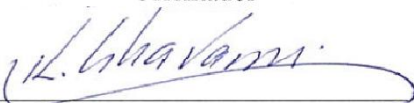
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 06 dias do mês de agosto de 2012, na Usina Piloto A - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima vigésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod Mymrine (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Khosrow Ghavami (PUC-Rio). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **AMANDA MARIANO PEDROSO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO CATALÍTICO DE UMA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO PETROQUÍMICO PARA FABRICAÇÃO DE BLOCO CERÂMICO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 06 de agosto de 2012.

  
Prof. Dr. Vsévolod Mymrine  
Orientador

  
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Examinador

  
Prof. Dr. Khosrow Ghavami  
Examinador

Esta é pra você Heitor!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por conduzir a minha trajetória segundo a vontade Dele.

Agradeço muito aos meus pais, Darcy e Maria do Rocio que são exemplo de caráter, coragem, determinação e amor. Pai obrigada pela força! Mãe obrigada por me receber sempre com sorriso no rosto! Ao meu esposo Rodrigo, por estar ao meu lado em mais esta etapa. O meu filho Heitor por ser meu “companheirinho”. Aos meus irmãos Carolina, Emanuela e Gabriel pela parceria eterna!

Agradeço ao Prof. Dr. Vsevolod Myrnyy por sua compreensão e amizade, especialmente pela orientação durante o curso. A Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, pela oportunidade da realização deste trabalho. Aos professores Haroldo Pontes e Rodrigo Perito Cardozo pela contribuição na fase de conclusão desta dissertação. Aos professores do curso, por compartilharem o conhecimento. Aos colegas do LTA – Laboratório de Tecnologia Ambiental pela companhia.

Agradeço ao Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal pela ajuda na realização dos testes de flexão. Aos responsáveis do LAMIR, pela realização das análises de FRX, DRX. A BOSH, pela assistência na realização das análises de microscopia eletrônica.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro oferecido no início deste trabalho. Ao PRH-24 por todo apoio financeiro oferecido, pelo conhecimento e contatos adquiridos. A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A produção de catalisador pela empresa Fabrica Carioca de Catalisadores/SA para a indústria petroquímica brasileira é de 25.000 t/ano. Após passar pelo processo de craqueamento, o catalisador não sofre mais regeneração, sendo descartado com umidade próxima de 70%. Para agregar valor econômico e ambiental ao catalisador utilizado na unidade de craqueamento catalítico fluidizado de uma indústria petroquímica, foi desenvolvido o método de incorporação deste material como matéria-prima principal em composições com caulim, cinza e vidro para produção de blocos cerâmicos. As misturas destes componentes foram queimadas a temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C. Após a sinterização das misturas, a interação química dos componentes foi determinada através dos métodos de difratometria de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Estas análises indicaram a sintetização de novos minerais como Diopsida  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ , Nefeline  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ , Lazurita  $\text{Na}_8[\text{Al}_2\text{SiO}_4]_6[\text{SO}_4,\text{S}]_2$ , Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Albita  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  e alto teor de fase vítrea. As cerâmicas com 30% e 40% em peso de resíduo catalítico, sinterizadas à 1250°C ou 1300°C apresentaram resistência mecânica de 10,8 – 12,9 MPa, superando a resistência de blocos cerâmicos para aplicação em alvenaria.

Palavras-chave: Catalisador gasto. Interação físico-química. Cerâmicas comum.

## ABSTRACT

The manufacturing of catalytic by the company FCC SA for the Brazilian petrochemical industry is 25,000 tons per annum. After going through the cracking process the catalyst cannot undergo regeneration any longer, being wasted with humidity near 70%. To add economic and environmental value to the catalyst used in fluidized catalytic cracking unit of a petrochemical industry, the method was developed to incorporate this material as the main raw material in composites with kaolin, silver and glass for the production of ceramics blocks. The mixture of these components were burnt at temperatures of 1100°C, 1200°C, 1250°C and 1300°C. After sintering the mixtures, the chemical interaction of the initial components was determined by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. These analyzes indicated the synthesis of new minerals like Diopside  $\text{Ca}(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ , Nepheline  $(\text{K,Na})\text{AlSiO}_4$ , Lazurite  $\text{Na}_8[\text{Al}_2\text{SiO}_4]_6[\text{SO}_4,\text{S}]_2$ , Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and high content of vitreous phase. The ceramics with 30% and 40% in weight of wasted catalyst, sintered at 1250°C or 1300°C have flexion resistance of 10.8 – 12.9 MPa, overcoming the resistance of ceramic blocks for application to masonry.

Key words: Catalyst waste. Physical – chemical interaction. Common ceramics.

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES DOS INGREDIENTES .....  | 23 |
| TABELA 2 - PROPRIEDADE DAS ZEÓLITAS.....  | 26 |
| TABELA 3 - VALORES DE RESISTENCIA A COMPRESSÃO PARA BLOCOS MACIÇOS, NBR-7170/83.....                              | 33 |
| TABELA 4 - CLASSES DE RESISTÊNCIA DE BLOCOS CERÂMICOS PARA ALVENARIA (NBR 7171) .....                             | 33 |
| TABELA 5 - VALORES MÍNIMOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO PARA BLOCOS DE VEDAÇÃO (NBR 15270:1) .....                 | 34 |
| TABELA 6 - COMPOSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA.....   | 46 |
| TABELA 7 - TEOR DOS PRINCIPAIS COMPONENTES ENCONTRADOS NAS MATÉRIAS-PRIMAS, ATRAVÉS DE FRX .....                  | 47 |
| TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR DRX.....   | 49 |
| TABELA 9 - ANALISE DE ELEMENTOS PELA TECNICA DE EDS, PARA O VIDRO (% EM PESO) .....                               | 56 |
| TABELA 10 - ANALISE DE ELEMENTOS PELA TECNICA DE EDS, PARA A CINZA (% EM PESO) .....                              | 58 |
| TABELA 11 - RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DE QUEIMA .....                     | 59 |
| TABELA 12 – MEDIDA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PARA AS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS .....  | 62 |
| TABELA 13 – DENSIDADE APARENTE DOS CORPOS DE PROVA.....   | 63 |
| TABELA 14 - RETRAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....   | 65 |
| TABELA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA COMPOSIÇÃO Nº4, A TEMPERATURA DE 1300°C, POR MÉTODO DE EDS DA FIGURA 24-F ..... | 75 |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - ETAPAS DE REFINO DO PETRÓLEO .....  | 20 |
| FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO .....   | 22 |
| FIGURA 3 - UNIDADES ESTRUTURAIS BÁSICAS DAS ZEÓLITAS.....  | 26 |
| FIGURA 4 - TIJOLO MACIÇO.....  | 33 |
| FIGURA 5 - CATALISADOR DESATIVADO FORNECIDO PELA FABRICA CARIOCA DE CATALISADORES/SA .....                           | 38 |
| FIGURA 6 - ESQUEMA DA APLICAÇÃO DE CARGA EM TRES PONTOS PARA DETERMINAÇÃO DE RESISTENCIA A FLEXÃO DE CERAMICAS ..... | 42 |
| FIGURA 7 - DIFRATOGRAMAS DAS MATÉRIAS PRIMAS .....   | 51 |
| FIGURA 8 - MICROGRAFIA DO CATALISADOR DESATIVADO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.....                        | 52 |
| FIGURA 9 - MICROGRAFIA DO CAULIM POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.....  | 53 |
| FIGURA 10 - MICROGRAFIA DA CINZA POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.....           | 54 |
| FIGURA 11 - MICROGRAFIA DO VIDRO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.....           | 55 |
| FIGURA 12 - EDS DO VIDRO RESIDUAL.....   | 56 |
| FIGURA 13 - EDS DA CINZA.....  | 57 |
| FIGURA 14 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES X TEMPERATURA DE QUEIMA .....                            | 59 |
| FIGURA 15 - CORPOS DE PROVA DE COMPOSIÇÃO Nº 4, 5, 6, SUBMETIDOS A QUEIMA NA TEMPERATURA DE 1300°C. ....             | 61 |



|   |    |
|---|----|
| FIGURA 16 - GRÁFICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS COMPOSIÇÕES X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.....      | 63 |
| FIGURA 17 – GRÁFICO DE DENSIDADE X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO .....                            | 64 |
| FIGURA 18 - GRÁFICO DE RETRAÇÃO LINEAR X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO.....                       | 65 |
| FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO Nº4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1000°C ..... | 67 |
| FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO Nº4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1200°C ..... | 68 |
| FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO Nº4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1300°C ..... | 68 |
| FIGURA 22 - MEV IMAGENS DE AMOSTRA Nº4 APÓS DE QUEIMA COM T= 1000°C .....                       | 70 |
| FIGURA 23 - MEV DE AMOSTRA APÓS DE QUEIMA COM T= 1250°C.....                                    | 71 |
| FIGURA 24 - MICROGRAFIA DA AMOSTRA Nº4 APÓS QUEIMA NA TEMPERATURA DE 1300°C .....               | 72 |
| FIGURA 25 - CURVAS DE MICRO-ANÁLISE QUÍMICA POR MÉTODO DE EDS...                                | 74 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível

FCC – Fluidized Catalyst Cracking

ABRELPE – Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

RSI – Resíduo Sólido Industrial

GLP – Gás liquefeito de petróleo

FCC/SA – Fábrica Carioca de Catalisadores / SA

EPA - Environmental Protection Agency.

Abceram – Associação Brasileira de Cerâmica

IDS – Índice de Desenvolvimento Social

LTA – Laboratório de Tecnologia Ambiental

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX – Difração de raios-X

FRX – Fluorescência de raios-X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

LTM – Laboratório de Tecnologia de Materiais

RL – Retração Linear

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                               | 13 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL                                | 15 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS                         | 15 |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                    | 16 |
| 2.1INTRODUÇÃO                                     | 16 |
| 2.1.1 Reaproveitamento de RSI no setor cerâmico   | 18 |
| 2.2 REFINO DO PETRÓLEO                            | 19 |
| 2.2.1 Craqueamento catalítico                     | 21 |
| 2.2.2 O catalisador de craqueamento catalítico    | 23 |
| 2.2.3 Uso de argilas na produção de catalisadores | 24 |
| 2.2.4 Zeólitas                                    | 25 |
| 2.3 DESCARTE DO RESÍDUO CATALÍTICO                | 27 |
| 2.3.1 Reaproveitamento do resíduo catalítico      | 29 |
| 2.4 CERÂMICA                                      | 31 |
| 2.4.1 Cerâmica convencional                       | 31 |
| 2.4.2 Cerâmica refratária                         | 34 |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>                      | 37 |
| 3.1 MATERIAS-PRIMAS                               | 37 |
| 3.1.1 Resíduo catalítico                          | 37 |
| 3.1.2 Caulim                                      | 38 |
| 3.1.3 Vidro residual                              | 39 |
| 3.1.4 Cinza de madeira                            | 39 |
| 3.2 MÉTODOS DE ENSAIO DAS MATÉRIAS-PRIMAS         | 40 |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.1 Fluorescência de raios-X.....                                   | 40        |
| 3.2.2 Difração de raios-X.....  | 40        |
| 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura .....                       | 41        |
| 3.2.4 Espectrometria de energia dispersiva .....                      | 41        |
| 3.3 MÉTODO DE ENSAIO DOS CORPOS DE PROVA .....                        | 42        |
| 3.3.1 Ensaio de resistência a flexão .....                            | 42        |
| 3.3.2 Ensaio de absorção de água.....                                 | 43        |
| 3.3.3 Ensaio de densidade aparente.....                               | 44        |
| 3.3.4 Ensaio de retração linear (RL).....                             | 44        |
| 3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                     | 45        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                 | <b>47</b> |
| 4.1 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....                  | 47        |
| 4.1.1 Caracterização química das matérias-primas por FRX .....        | 47        |
| 4.1.2 Caracterização mineralógica das matérias-primas por DRX.....    | 48        |
| 4.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .....                          | 58        |
| 4.2.1 Resistência mecânica à flexão .....                             | 58        |
| 4.2.2 Absorção de água (A).....                                       | 62        |
| 4.2.3 Densidade aparente (da).....                                    | 63        |
| 4.2.4 Retração linear (RL) .....                                      | 65        |
| 4.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA CERÂMICA ..... | 66        |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>6 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO .....</b>                | <b>77</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>                               | <b>78</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>   | <b>85</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

No decorrer do último século, o petróleo foi o grande propulsor da economia mundial, chegando a representar, no início da década de 70, 50% do consumo de energia primária no mundo. No Brasil, a Petrobras atualmente é a maior empresa do ramo de energia, sendo responsável por 92,53% da produção nacional. Segundo Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis – ANP, em janeiro de 2012 a produção diária de petróleo foi de 2,231 milhões de barris, um novo *record*, com aumento da produção em aproximadamente 5,1% de petróleo se comparada com o mesmo mês em 2011.

O grau API<sup>1</sup> médio do petróleo produzido em janeiro de 2012 foi de aproximadamente 23,7°, sendo que 8 % da produção é considerado óleo leve ( $\geq 31^\circ\text{API}$ ), 55% é óleo médio ( $\geq 22^\circ\text{API}$  e  $< 31^\circ\text{API}$ ) e 37% é óleo pesado ( $< 22^\circ\text{API}$ ), classificação de acordo com a Portaria ANP nº 09/2000. Quanto maior o grau API, mais leve será o petróleo e maior mercado ele terá. Os óleos pesados tem menor valor no mercado, se comparado com um óleo leve, porque gera menos derivados nobres, como óleos combustíveis e asfalto. Os óleos pesados são mais viscosos. A viscosidade pode variar de 0.5 centipoise (metade da viscosidade da água) nos condensados, a mais de 100.000 centipoise, nos muito pesados. Os óleos pesados também apresentam elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, em geral com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Além disso, têm um ponto de ebulição bem maior que os óleos leves, rendendo menos nos processos de destilação. Mesmo com possíveis ajustes na unidade de destilação, cada petróleo tem seus limites quanto às frações que dele podem ser obtidas. Por isso existem os processos de conversão, e a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC - *fluidized catalyst cracking*) é um exemplo.

O Craqueamento Catalítico utiliza como carga os gasóleos do processo de destilação a vácuo, um produto de baixo valor comercial que, senão usado na FCC,

---

<sup>1</sup> A indústria petroquímica utiliza a expressão °API (grau API), do *American Petroleum Institute*, como referência para a densidade do óleo medida em relação à água, com o intuito de identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultrapesado.

seria simplesmente adicionado ao óleo combustível. No processo, a carga entra em contato com um catalisador a uma temperatura de 700°C, ocorrendo a ruptura (*cracking*) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados. Por outro lado, ocorre em pequenas quantidades a formação de coque, que se deposita na superfície dos catalisadores, desativando-os. O coque formado é removido por combustão, retirando-se o catalisador do vaso onde ocorrem as reações (reator) e enviando-o a outro vaso (regenerador), onde se processa a queima. O catalisador regenerado retorna ao processo, até não sofrer mais regeneração, quanto então é descartado.

De acordo com dados do departamento de marketing da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., 28 mil toneladas de catalisador são produzidas por ano, e através do sistema de logística reversa, quando este catalisador é rejeitado do processo de craqueamento, é destinado à indústria cimenteira. Mas este resíduo industrial tem em sua composição elementos de interesse para uso como matéria-prima em cerâmica refratária, 51,05 % de  $\text{SiO}_2$  e 32,10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (GARCIA *et. al.* 2009). Considerando que o investimento na área de produção industrial para a atividade de refino de petróleo e gás é de R\$ 389 bilhões entre 2011-2015, segundo a ANP, a tendência é que a atividade de refino continue crescendo, como também a produção de catalisadores.

No sentido de adequar o desenvolvimento econômico à manutenção da qualidade ambiental, algumas pesquisas apontam estratégias para a reutilização deste resíduo sólido industrial. Afonso, Aguiar e Silva (2003) e Marafi e Stanislau (2003), sugerem que a maneira mais adequada de solucionar o problema de descarte deste catalisador, que não pode mais ser regenerado, seria a reciclagem.

O escopo deste trabalho reside na explicação da interação físico-química do catalisador descartado de uma unidade de FCC, com outras matérias-primas que compõe a massa cerâmica, para obtenção de blocos cerâmicos. Deste modo se agrega valor a um produto que seria descartado, transformando-o em matéria-prima para um setor que, segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica, em 2008 produziu 4 bilhões de blocos cerâmicos para uso estrutural na construção civil, e 745 mil toneladas de cerâmica refrataria de acordo com a Associação Latinoamericana

de Fabricantes de Refratários, apresentado um faturamento para refratários de 1,192 bilhões em 2010 (IBGE,2012) .

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar a possibilidade da incorporação do catalisador descartado do processo de craqueamento catalítico da indústria petroquímica, em combinação com cinza de queima de madeira, caulim e vidro de corte residual na produção de blocos cerâmicos, de acordo com as exigências da ABNT.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, propõem-se quatro objetivo específicos:

1. Desenvolver um método científico-tecnológico e ambientalmente correto de utilização do resíduo catalítico do processo de FCC da indústria petroquímica, para fabricação de blocos cerâmicos, de acordo com as exigências da ABNT;
2. Combinar a argila natural caulinítica com cinza de queima de madeira, rejeito de vidro de corte e catalisador gasto como componentes para blocos cerâmicos;
3. Pesquisar os processos físico-químicos de interação das matérias-primas durante o processo de sinterização, e a formação da estrutura do novo material desenvolvido, direcionando suas propriedades mecânicas;
4. Desenvolver tecnologia de fabricação, para posterior teste em escala de usina piloto.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

A reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos para reintroduzi-los no ciclo de produção. Dentre as vantagens da utilização da reciclagem em relação aos recursos naturais "virgens", estão: redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população (MENEZES, 2002).

Desde a década de 90, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Como na China, onde diversos resíduos como resíduo de cinza volante geradas na indústria carvoeira, resíduos de incineradores de lodo de esgoto ou escórias siderúrgicas, são incorporadas às matérias primas de vitrocerâmicas (ZHANG, 2011). Na América do Norte e Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável.

No Brasil, conforme estudos de Ângulo *et al.* (2002), diversos pesquisadores têm se dedicado ao tema, obtendo-se resultados relevantes. Todavia, a reciclagem ainda não faz parte da cultura dos empresários e cidadãos, sendo a possível causa para este desinteresse o receio de que o público consumidor associe ao produto reciclado um produto de baixa qualidade.

Diante deste panorama a reciclagem de resíduos industriais ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido. Segundo a Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais ABRELPE, no Brasil em 2007 foram gerados 86 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais (RSI). Os resíduos industriais são definidos pela Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, no artigo 13 como aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais. Entre os resíduos industriais, inclui-se também grande quantidade de material perigoso, que necessita de tratamento especial devido ao seu alto potencial



de impacto ambiental e à saúde. De acordo com a Resolução CONAMA nº 313/2002, resíduo sólido industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso – quando contido, e líquido – cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Segundo a NBR 100004 (ABNT, 2004) os resíduos sólidos são aqueles que se apresentam no estado sólido ou semi-sólido, provenientes de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviço e de varrição. A norma também classifica os resíduos, em listagens de resíduos reconhecidamente perigosos e resíduos com padrões de concentração de poluentes. Estes podem ser classificados como:

- Classe I – perigosos: são aqueles resíduos que em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar riscos à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, apresentar riscos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada e ainda serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos, conforme definido na NBR 10004.
- classe II – não perigosos: alguns destes resíduos encontram-se no anexo A.
- Classe II A– não-inertes: são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo de classe I - perigosos ou classe II B - inertes, nos termos de norma NBR 100004. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- Classe III – inertes: são quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Em virtude da falta de tratamentos adequados e fiscalização sobre a manipulação e descarte desses rejeitos, o resíduo industrial é um dos maiores

responsáveis pelas agressões fatais ao ambiente. Segundo IBGE - Meio Ambiente, cerca de 97% (5.398) dos municípios brasileiros não possuíam aterro industrial em 2002 dentro de seus limites territoriais. Uma parte importante (69%) deles declarou não produzir resíduos tóxicos em quantidade significativa, mas 30% (1.682 municípios) asseguraram que geram resíduos em quantidade significativa e não possuem aterro industrial.

A respeito dos resíduos industriais perigosos, Passos e Neder (2006) apresentam um trabalho sobre o encapsulamento, em que sugerem a utilização de argilominerais no tratamento de resíduos perigosos, como forma de inertizá-los. Afonso *et al.* (2003) sugerem a reciclagem como caminho mais atrativo para solucionar o problema de descarte do catalisador petroquímico que não pode mais ser regenerado.

### 2.1.1 Reaproveitamento de RSI no setor cerâmico

*O aproveitamento de rejeitos de qualquer tipo, principalmente o aproveitamento de resíduos sólidos industriais, deve ser encarado como uma prática preservacionista restauradora, de elevado sentido ambiental e ecológico. (FAY, 2006)*

A utilização do RSI pela indústria cerâmica pode ser viabilizada pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original, mantendo-se o processo de produção convencional, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas (CASAGRANDE, 2008). Visto que os resíduos sólidos gerados pelo setor cerâmico são reaproveitados no próprio ciclo produtivo, resíduos de mármore e granitos, minério de ferro, resíduo galvânico, resíduo da indústria do papel, resíduo da bauxita-lama vermelha, resíduo da indústria de cubas eletrolíticas de alumínio, por exemplo, são estudadas como parte da matéria-prima na produção de cerâmica vermelha. Este segmento da indústria cerâmica tem sido vista com grande potencial de absorção de RSI, principalmente devido aos grandes volumes

envolvidos e seu menor nível de exigência técnica, o que permite maior tolerância na introdução do resíduo na composição das massas cerâmicas (PRADO, 2008).

Na produção de vitrocerâmica também tem se usado resíduos, como cinzas volantes geradas a partir do carvão e petróleo, resíduos de incineradores de lodo de esgoto ou escórias siderúrgicas, no intuito de preservar o meio ambiente e economizar recursos (ZHANG, GAO, XU, 2011).

Dentre os resíduos sólidos industriais, os catalisadores zeolíticos petroquímicos desativados<sup>2</sup>, se tornam poluentes posto que ele contém metais pesados<sup>3</sup> e compostos cancerígenos presentes no coque depositado sobre sua superfície, sendo considerado um dos piores contaminantes oriundos de uma refinaria de petróleo segundo Afonso (2003). Mesmo assim é possível a sua reutilização, como propõem Escandino, *et al.* (2008), que estudam a aplicação do resíduo catalítico da indústria petroquímica em substituição parcial do caulim no preparo de fritas para aplicação em cerâmica. Observou-se que os esmaltes obtidos com a incorporação do catalisador desativado não apresentaram diferenças em relação às características dos esmaltes obtidos a partir do padrão comercial.

## 2.2 REFINO DO PETRÓLEO

As etapas do processo de refino de óleo cru são basicamente três: separação, conversão e tratamento. O esquema abaixo mostra de forma simplificada as etapas do processo:

---

<sup>2</sup> Os catalisadores comerciais de craqueamento do tipo zeolítico consistem em uma quantidade variável (3% a 40% em peso) de zeólitas (aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalino terrosos) intimamente dispersa numa massa denominada matriz. Durante o processo de *cracking* este é desativado quando impregnado com coque, que se deposita na superfície do catalisador.

<sup>3</sup> Os metais pesados são definidos quimicamente como metais de elevado número atômico e estão situados na tabela periódica entre o cobre e o chumbo, que tem número atômico 29 e 82 respectivamente.

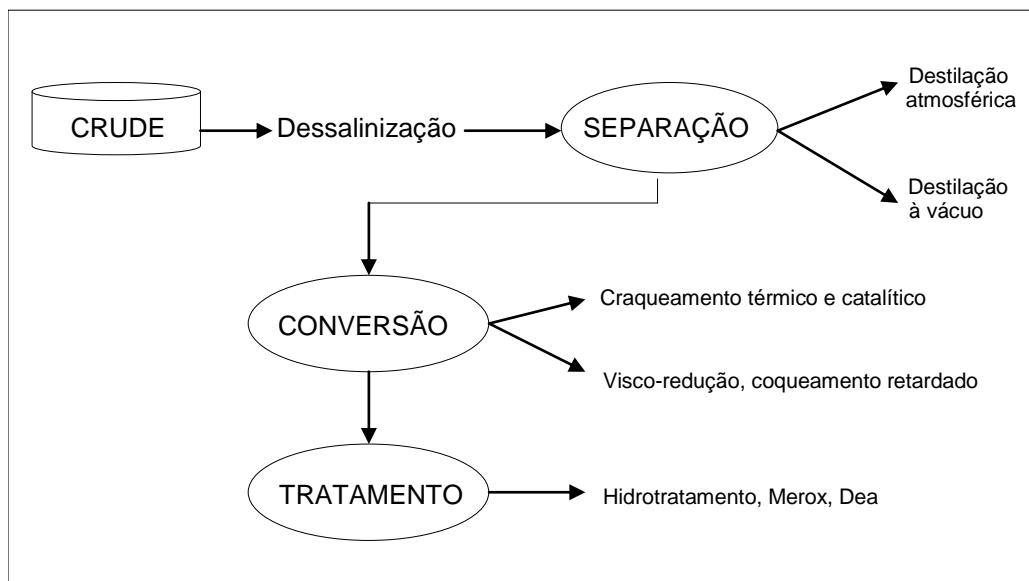


FIGURA 1 - ETAPAS DE REFINO DO PETRÓLEO  
 FONTE: PETRÓLEO, DO POÇO O POSTO

A primeira etapa é denominada separação e tem por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida (no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes), através de processos de natureza física. Como exemplo tem-se os processos de destilação. Na sequência os processos são de natureza química, e são chamados de conversão, e visam transformar uma fração em outra(s). Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. Como exemplos estão os processos de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), hidrocrackeamento, alquilação, reformação, isomerização, craqueamento térmico e coqueamento retardado. Na etapa de tratamento, os processos são de acabamento e tem natureza química, oferecendo melhoria de qualidade nos cortes semi acabados, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em sua constituição. Os processos desta etapa são: tratamento cáustico, tratamento merox, tratamento bender e hidrotratamento (HDT).

### 2.2.1 Craqueamento catalítico

Durante o processo de craqueamento a carga (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) é injetado no *riser* (um reator cilíndrico vertical) sob a forma de gotículas, por um bico dispersor e entra em contato com um pó catalisador (zeólita), conforme a figura 2. A alta temperatura do catalisador vaporiza o gasóleo e ativa a reação de catálise. A mistura é impulsionada para cima por vapor d'água aquecido, e a produção de gasolina e outros produtos nobres – na forma de gases – ocorre sequencialmente ao longo do *riser*. A reação gera também um subproduto indesejável, o coque, que recobre o catalisador e diminui o rendimento do processo. Na saída do reator, a mistura de gases e catalisador recoberto de coque é direcionada para um outro aparelho, o ciclone. O ciclone é formado por um cilindro vertical com um cone na parte inferior e imprime alta velocidade de rotação à mistura originária do elevador. A força centrípeta separa o catalisador dos gases, que escapam pela área superior do ciclone e são recolhidos para aproveitamento. O catalisador com coque passa pelo cone inferior e alcança outro aparelho, chamado *stripper*, que capta o resíduo de gasolina impregnado no catalisador. Finalmente, o catalisador chega ao vaso regenerador e entra em combustão à temperatura de 700°C. Este tratamento queima o coque e limpa o catalisador, que regenerado retorna ao reator, ficando assim estabelecida uma contínua circulação, que se torna possível devido à diferença de pressão entre o regenerador e o reator. A queima do coque fornece a energia para o processo de craqueamento.

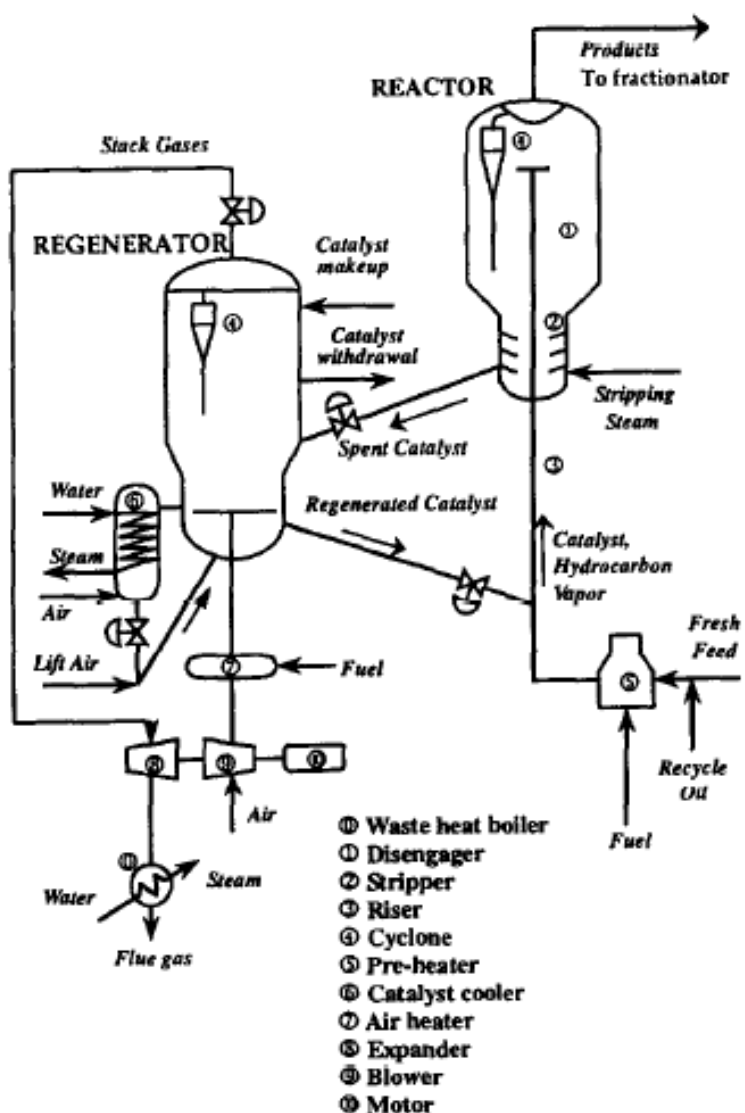


FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

A unidade de craqueamento catalítico é a principal responsável pela geração de GLP. Tem-se ainda a nafta e gasóleos oriundos das moléculas não convertidas da carga original da unidade (gasóleo de vácuo), que possuem um teor razoável de cadeias aromáticas de alta massa molar, devido à impossibilidade do catalisador em romper os anéis benzênicos. Ainda como produto do processo tem-se, o gás combustível, sendo a unidade de FCC a principal produtora de gás combustível em uma refinaria, gás este normalmente consumido em fornos e caldeiras da própria refinaria.

### 2.2.2 O catalisador de craqueamento catalítico

O catalisador zeolítico empregado nas reações de craqueamento é um pó de livre escoamento, particulado, com coloração de branco a cinza, sem odor, de densidade aparente  $600-950\text{Kg/m}^3$ , área específica de  $300-350\text{m}^2/\text{g}$ , denominado quimicamente de sílico aluminato de terras raras. As informações dos ingredientes deste catalisador estão na tabela 1, sendo sua composição à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), constituído basicamente de: um componente ativo (zeólita); uma matriz ativa (alumina); uma matriz inerte (caulim); uma matriz sintética (sílica) e ingredientes funcionais (AFONSO, 2003).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES DOS INGREDIENTES

| NOME QUÍMICO            | % PESO      |
|-------------------------|-------------|
| Óxido de silício amorfo | 2,0 a 60,0  |
| Zeólita                 | 5,0 a 45,0  |
| Óxido de alumínio       | 25,0 a 60,0 |
| Caulim                  | 10,0 a 45,0 |
| Óxido de terras raras   | 0,0 a 10,0  |

Fonte: Ficha de informação de segurança do catalisador - Fabrica Carioca de Catalisadores S/A.

Este pó, quando atravessado por uma corrente gasosa, comporta-se de modo semelhante à um fluido, por esta razão o processo chama-se craqueamento catalítico fluidizado. Neste processo de fluidização o catalisador de craqueamento tem as seguintes funções:

- promover as reações de craqueamento em condições de pressão e temperatura muito mais baixas do que as requeridas no craqueamento térmico;<sup>4</sup>
- transportar o coque depositado na sua superfície para o regenerador, onde será queimado, gerando calor;

<sup>4</sup> A temperatura de entrada da carga no processo de craqueamento térmico é de  $550^\circ\text{C}$ , a uma pressão de 25 a  $70\text{kg/cm}^2$ , sendo que no processo de craqueamento catalítico a temperatura de entrada da carga é de  $260^\circ\text{C}$  a  $430^\circ\text{C}$  a uma pressão de 1 a  $3\text{kg/cm}^2$ . (ABADIE, 2002)

– atuar como agente de transferência de calor, retirando-o da zona de combustão e utilizando-o para aquecer e vaporizar a carga, elevando sua temperatura para possibilitar e manter as reações de craqueamento.

Ao desempenhar estas funções, o catalisador tem sua atividade máxima. Com o uso, o catalisador perde a capacidade de promover as reações de craqueamento, devido ao processo de contaminação com coque, que preenche a estrutura de cavidades do catalisador. Assim o catalisador de craqueamento pode apresentar-se de três formas distintas quanto ao uso:

- catalisador virgem: é aquele que ainda não tomou parte nas reações de craqueamento. Ele é branco e com a atividade de máxima especificada;
- resíduo do catalisador: é aquele catalisador que tomou parte nas reações de craqueamento, mas está impregnado de coque. Seu teor de carbono é de 1,0 a 1,2 % em massa.
- catalisador regenerado: é aquele que tomou parte nas reações de craqueamento, porém já foi queimado parte do coque a ele agregado. Seu teor de coque é de 0,1 a 0,5 % em massa e sua cor cinza clara. (ABADIE, 2002)

### 2.2.3 Uso de argilas na produção de catalisadores

Na composição do catalisador tem-se um componente que é ativo e um componente suporte. Por exemplo: para que um catalisador seja constituído por platina suportada sobre sílica, deverá ser apresentada uma composição com os teores de  $\text{SiO}_2$  e de Pt, esse último elemento químico listado como teor da fase ativa do catalisador.

O suporte de catalisador é um material que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que por si possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação química considerada (SANTOS, 1989). Os argilominerais apresentam propriedades apropriadas para o uso como suporte na produção de



catalisador devido a sua estrutura cristalina configurada pelo arranjo hexagonal dos átomos de oxigênio, assim como a morfologia anisométrica dos argilominerais e fina granulometria, pois apresentam elevada área específica (SANTOS, 1989).

#### 2.2.4 Zeólitas

O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve.

Segundo Luz (1995), as zeólitas compõem-se de minerais naturais e sintéticos, dentre eles os aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$ ) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

As figuras 2A e 2B ilustram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga.

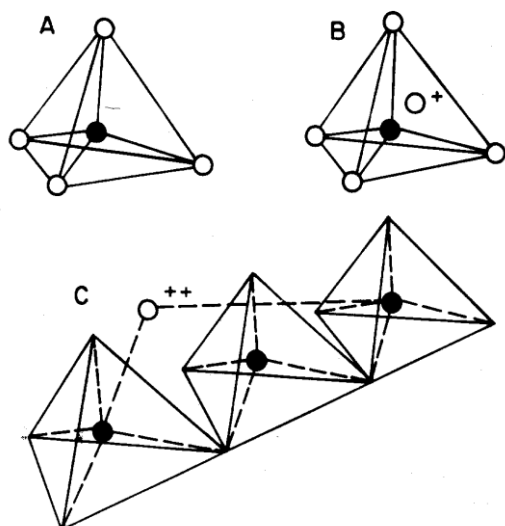


FIGURA 3 - UNIDADES ESTRUTURAIS BÁSICAS DAS ZEÓLITAS

A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices.

B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.

C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

FONTE: LUZ (1995)

A estrutura das zeólitas apresenta cavidades interconectadas de dimensões moleculares, a mesma permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros do material, que varia de uma zeólita para outra.

Para fins industriais, esta estrutura, confere as seguintes propriedades:

#### PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

alto grau de hidratação

baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada

estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada

propriedades de troca catiônica

canais uniformes nos cristais desidratados

condutividade elétrica

adsorção de gases e vapores

propriedades catalíticas.

TABELA 2 - PROPRIEDADE DAS ZEÓLITAS

FONTE: LUZ (1995)

Nos processos industriais a zeólita mais eficaz para catalise é a que apresenta poros de tamanhos grandes, como a faujasita. Esta não ocorre na natureza em quantidade que justifique sua exploração comercial, sendo substituída por uma zeólita sintética contendo alto teor de silício, como a zeólita Y (LUZ, 1995).

A síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville em 1862, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (LUZ, 1995).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. As aplicações industriais das zeólitas são as seguintes: craqueamento, hidrocrackeamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica.

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões de t/ano, sendo que dois terços se destinam à manufatura de detergentes, e o terço restante aos processos de catálise. No Brasil, a produção de catalisadores ocorre na Fábrica Carioca de Catalisadores-FCC/SA, no Rio de Janeiro, que em associação com Akzo Chemie (holandesa) produz 28.000 de t/ano do catalisador destinado ao craqueamento catalítico de petróleo.

## 2.3 DESCARTE DO RESÍDUO CATALÍTICO

O catalisador utilizado em unidades de craqueamento catalítico fluido FCC é um granulado muito fino, de alta área superficial, que absorve elementos traço<sup>5</sup>,

---

<sup>5</sup> Elemento traço é o termo que tem sido utilizado, cada vez mais como substituto de “metais pesados”, caracterizados como metais presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos, sendo alguns considerados essenciais do ponto de vista biológico (como o zinco, cobalto, ferro e magnésio), enquanto outros não o são. Porém, mesmo os essenciais, sob condições específicas, causam danos a ecossistemas terrestres e aquáticos.

durante o processo de craqueamento. Quando não existe mais a possibilidade de regeneração, é um resíduo industrial de alta periculosidade, classificado segundo ABNT-NBR 10004 como resíduo perigoso de classe I, posto que contém elementos traço e compostos cancerígenos no coque depositado sobre a superfície do catalisador. Elementos traços são vanádio, níquel e cromo que podem ser lixiviados pela água após a sua eliminação e poluem o ambiente. Além da formação de lixiviados, o catalisador gasto de FCC, quando em contato com a água, pode liberar gases tóxicos e tende a ser corrosivos (MARAFI e STANISLAU,2007).

O descarte de catalisadores usados é um dos muitos tópicos ligados à área ambiental, que vem ocupando a atenção de laboratórios de pesquisa, acadêmicos e industriais, em todo o mundo, particularmente na última década. Essa preocupação se manifesta notadamente nos órgãos de proteção ambiental do primeiro mundo. Nos Estados Unidos, por exemplo, as leis ambientais no tocante à eliminação deste catalisador gasto tornaram-se cada vez mais severas, pois é classificado como resíduo perigoso pela Agência de Proteção Ambiental (MARAFI e STANISLAU,2003).

No Brasil, só a Refinaria de Getúlio Vargas descarta 9 toneladas por dia de catalisador desativado da unidade de FCC, num montante anual de 3.285 toneladas. O Kuwait descarta cerca de 7000 t/ano de catalisadores gastos e na América do Norte mais de 400 toneladas de catalisadores são geradas diariamente. No mundo mais de 1.100 toneladas são gerados diariamente, sendo que a maioria destes é despejado em aterros sanitários (MEI-IN CHOU, 2009).

Segundo Afonso *et al.* (2003) de acordo com as normas da agência norte-americana de proteção ao meio ambiente (EPA), uma mostra do catalisador gasto deve ser submetida a uma pré-oxidação, a alta temperatura antes do descarte em um aterro industrial para materiais classe I; a matéria orgânica (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) é eliminada e os componentes inorgânicos reagem entre si para formar fases mistas insolúveis em água. Não existem regras rígidas quanto à condução desse tratamento, o que pode ser entendido pelo fato de existir muitos tipos de catalisadores e de processos industriais onde os mesmos são empregados. No Rio de Janeiro, a Fundação Estadual do Meio Ambiente publicou uma diretriz onde o destino final do catalisador desativado depende de ensaios que classifiquem esse

material (classe I, II, III), seguindo de um tratamento pertinente, sem o qual não se pode descartar o material.

Na pesquisa realizada por Afonso *et al.* (2003) sobre o pré-tratamento a temperatura de 1000°C somente satisfaz os requisitos de insolubilização total do catalisador gasto para as gerações de catalisadores descartados após ano de 1996. Para o caso dos catalisadores de gerações mais antigas, talvez seja necessário adição de outros materiais. De qualquer forma, este procedimento apresentou alto consumo energético, para seguir as regulamentações internacionais para descarte de catalisadores desativados. Neste aspecto, Afonso *et al.* (2003) sugere que o caminho mais atrativo para solucionar este problema de catalisadores industriais usados que não podem ser mais regenerados, seria a reciclagem.

### 2.3.1 Reaproveitamento do resíduo catalítico

Segundo Magalhães (2003), existem basicamente duas estratégias para minimização de resíduos: redução na fonte e reciclagem. A reciclagem consiste no reuso ou recuperação de resíduo ou de seus constituintes que apresentam algum valor econômico. Usando da reciclagem como meio para atenuar o efeito do descarte dos RSI's, Marafi e Stanislaw (2003), sugerem que o depósito dos catalisadores desativados do processo de FCC em aterros sanitários, recuperação dos elementos traço (metais pesados), regeneração/rejuvenescimento e reutilização são os métodos alternativos para minimizar o problema com estes resíduos perigosos.

Devido à alta atividade pozzolânica que o resíduo de FCC apresenta, alguns estudos foram desenvolvidos onde este é incorporado ao cimento. Na pesquisa de Payá *et al.*, 2004 misturou-se o resíduo com cimento Portland tipo I e cinzas volantes de termoelétricas para obtenção de concreto de alto desempenho. Verificou aumento de 20% na resistência a compressão em corpos de prova com 28 dias de cura com 15% do resíduo, em comparação com concreto do controle. Hsiu *et al.* (2001) também prepararam argamassas de cimento com substituição parcial do mesmo resíduo, e apresentaram valores de resistência a compressão 20 e 30%

maiores do que aquelas sem adição de resíduo. Su *et al.* (2000) verificaram em que proporção o resíduo catalítico de FCC pode substituir o cimento em argamassas sem sacrificar a qualidade do concreto. Também se verificou a possibilidade do resíduo agregar propriedades a argamassa de cimento e areia, como na pesquisa de Bulowska, Pacewskab e Wilin'skab (2003) que estudaram em que concentração o resíduo deve substituir o cimento e areia na massa, de modo a garantir a resistência à corrosão por sulfatos nas argamassas expostas à ambientes agressivos.

Na China, Wu *et al.* (2003), também estudaram o aproveitamento do catalisador gasto em substituição parcial do cimento Portland na produção de argamassas, onde a resistência a compressão das argamassas incorporadas com 15% de catalisador gasto apresentaram 92,3 MPa no 28º dia de cura. O melhoramento da propriedade em relação à argamassa convencional se deve, segundo os autores, ao tamanho das partículas do catalisador gasto que atua como um *filler* reduzindo os vazios entre a pasta do cimento e o agregado.

Na composição deste catalisador desativado há elementos de interesse (silício e alumina) para a utilização deste em cerâmicas. Escardino *et al.* (1995) investigaram a possibilidade de utilização do catalisador desativado de FCC em substituição do caulim como matéria-prima na preparação de fritas cerâmicas. Na avaliação das características estéticas e técnicas dos esmaltes obtidos preparados pela substituição de caulim e do resíduo catalítico, não houveram diferenças importantes em relação às características dos esmaltes obtidos a partir do padrão comercial. Su, D.D. *et al.* (2001), incorporam dois resíduos, escória de alto forno e o resíduo catalítico, na produção de vitrocerâmica<sup>6</sup> de anortita, em que por este processo os elementos traços são estabilizados. Ainda em testes com matérias cerâmicas, Mei-In Chou, *et al.* (2009) apresentam um estudo em que substituem até 30% em peso de catalisador desativado em massa de argila e xisto, na produção de tijolos cerâmicos convencionais para construção civil.

---

<sup>6</sup> Os materiais vitrocerâmicos surgiram há pouco mais de 40 anos. Eles são produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. A cristalização controlada é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido é submetido a temperaturas que variam de 500 a 1.100°C. Como resultado desse processo, ele se transforma num novo material, dotado de características diferenciadas.

Os resultados da pesquisa de Al-Dhamri e Melghit (2010) mostram que a substituição da bauxita por catalisadores usados na preparação do clínquer, apresentam resultados de composição físico-química e propriedades mecânicas próximos aos usuais, não afetando o cimento preparado.

No Brasil a principal forma de aproveitamento desse material é a utilização em cimenteiras - devido as suas propriedades pozolânicas, onde fazem parte do clínquer. Nas altas temperaturas dos fornos de clínquer, o coque é eliminado e a matéria orgânica é convertida em forma inerte após o emprego do cimento produzido (GARCIA, 2009; PINTO, 2008).

Na pesquisa realizada por Garcia *et al.*, 2009 e Afonso *et al.* (2003), os catalisadores gastos possuem teor de alumina dentro da faixa de interesse para as matérias primas usadas na produção de refratários silicoaluminosos, ou seja, em torno de 32,10% de  $Al_2O_3$ .

## 2.4 CERÂMICA

O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa "matéria queimada", indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado cozimento ou queima (CALLISTER, 2008).

### 2.4.1 Cerâmica convencional

Na indústria de cerâmica convencional as matérias-primas estratégicas são as argilas, que desempenham papel fundamental na aglutinação e processamento a verde, assim como são agentes de sinterização responsáveis pelo desenvolvimento,

após queima, da resistência mecânica e das fases estáveis nas condições de uso (ALVES e BALDO, 1997).

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais geralmente cristalinos. Quimicamente dá-se o nome de argila aos silicatos de alumínio hidratados ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), denominado caulim, podendo conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Após moagem com água formam uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após secagem ou queima (SANTOS, 1989).

Os caulins se encontram entre os três argilominerais mais importantes e utilizados na indústria cerâmica mundial e possuem aplicações no seu estado natural ou após tratamento térmico. É de coloração branca e se funde a  $1800^\circ\text{C}$ . O caulim apresenta elevada proporção de caulinita em sua composição, sendo esta também conhecida como grupo dos canditos e é constituído por: caulinita, dickita, anauxita, nacrita, haloisita e meta-haloisita.

Geologicamente, as argilas são solos residuais ou sedimentares que se formam em consequência da ação do intemperismo físico e/ou químico sobre rochas cristalinas e sedimentares. Dada a grande quantidade de rochas que podem originar as argilas, assim como os processos de sua formação e seu grau de pureza, dispõe-se de materiais argilosos dotados de diferentes características, tais como:

- cerâmica branca (caulim residual e sedimentar);
- cerâmica refratária (caulim sedimentar e argila refratária);
- cerâmica vermelha (argila de baixa plasticidade, contendo fundentes);
- cerâmica de louça (argila plástica, com fundentes e vitrificantes).

Dentre os materiais que podem ser feitos com argila, destaca-se nesta pesquisa o bloco cerâmico. Os blocos cerâmicos são materiais com finalidade de vedação, ou também podem desempenhar função estrutural, formando alvenarias portantes. Assim, existem no mercado blocos para uso de vedação e para uso portante. São classificados quanto ao uso de acordo com a resistência a compressão e as dimensões.





FIGURA 4 - TIJOLO MACIÇO

A NBR-7170/83 estabelece que, de acordo com a resistência, os tijolos maciços (FIGURA 4) podem ser de categoria A, B ou C. A resistência é determinada pelo ensaio descrito na NBR-6460. Seus valores mínimos de resistência à compressão são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - VALORES DE RESISTENCIA A COMPRESSÃO PARA BLOCOS MACIÇOS, NBR-7170/83

| TIPO | Resistencia a compressão (MPa) |
|------|--------------------------------|
| A    | 1,5                            |
| B    | 2,5                            |
| C    | 4,0                            |

TABELA 4 - CLASSES DE RESISTÊNCIA DE BLOCOS CERÂMICOS PARA ALVENARIA (NBR 7171)

| Classe | Resistência à compressão (MPa) |
|--------|--------------------------------|
| 10     | 1,0                            |
| 15     | 1,5                            |
| 25     | 2,5                            |
| 45     | 4,5                            |
| 60     | 6,0                            |
| 70     | 7,0                            |
| 100    | 10,0                           |

Os blocos cerâmicos de vedação devem atender os valores mínimos estabelecidos pela NBR 15270:1 (2005), segundo a tabela 5. De acordo com a tabela 4 existe a classificação de 10 a 100 para as variações de resistência a compressão.

TABELA 5 - VALORES MÍNIMOS DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO PARA BLOCOS DE VEDAÇÃO (NBR 15270:1)

| Posição do furo                            | Resistência à compressão (MPa) |
|--|--------------------------------|
| Para blocos usados com furos na horizontal | $\geq 1,5$                     |
| Para blocos usados com furos na vertical   | $\geq 3,0$                     |

#### 2.4.2 Cerâmica refratária

Na ABNT NBR 8826 constam as seguintes definições sobre cerâmica refratária: a) argila refrataria é uma argila que apresenta refratariedade mínima ou cone pirométrico mínimo de CO 15 (1435°C); b) material refratário ou produto refratário é todo aquele material natural ou manufaturado que pode suportar temperaturas elevadas em condições específicas de emprego, sem se deformar ou fundir. É sabido, no entanto, que nem todas as argilas refratárias são adequadas para fabricação de produtos refratários silico-aluminosos.

Na fabricação de materiais refratários silico –aluminosos três tipos de argilas podem ser usadas isoladas ou em conjunto: argila refratária, argila altamente aluminosa e argila tipo *flint-clay*. As definições são as seguintes, segundo Santos (1989):

- Argila refratária é uma argila caulinítica (e/ou haloisítica), plástica ou não que apresenta refratariedade mínima ou cone pirométrico equivalente mínimo de CO 15 (1435°C).
- Argila altamente aluminosa é um argila refratária plástica com um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 46% após a calcinação, contendo hidróxidos de alumínio livres na forma de gipsita, boemita ou diásporo, além de caulinita e/ou haloisita.
- *Flint-clay* é uma argila refratária, freqüentemente sedimentar, e encontrada sob lençóis de carvão, geralmente dura devido a uma compactação natural e de fratura concoidal.

### 2.4.3 Propriedades mecânicas das cerâmicas

A resistência do material cerâmico em geral depende de muitos fatores, como a composição da material cerâmico, a sua estrutura interna, compactação das matérias-primas, temperatura de queima e tempo de sinterização, e a interação química entre os componentes iniciais, etc. Sendo assim, a ruptura é uma consequência das tensões concentradas em poros, contornos de grãos ou ainda microfissuras (VAN VLACK, 1973).

Após a conformação das partículas das matérias-primas cerâmicas, existirão poros ou espaços vazios entre as partículas. Durante o tratamento térmico posterior, a maior parte dessa porosidade será eliminada; entretanto de maneira incompleta alguma porosidade permanecerá. Qualquer porosidade terá uma influencia negativa sobre a resistência. Primeiro porque os poros reduzem a área da seção transversal através da qual a carga é aplicada, e depois os poros atuam como concentradores de tensão. A influencia da porosidade sobre a resistência é tal que uma porosidade de 10% reduz em 50% a resistência a flexão em relação ao valor medido para o material sem porosidade (CALLISTER, 2008).

Em fritas cerâmicas produzidas com substituição do caulim pelo resíduo em estudo, concluiu-se que é possível esta alteração sem nenhuma influencia negativa nas propriedades mecânicas finais das fritas resultantes. (ESCARDINO, 1994)

Na análise das propriedades mecânicas das cerâmicas, Monteiro SN (2005), avalia a dependência da absorção de água, resistência à compressão sobre a temperatura máxima de cozimento em cerâmicas com diferentes composições. Ele afirma que o aumento de temperatura de cozimento a partir de 750°C até 1050°C conduz a uma maior densidade do produto cerâmico, e menor absorção de água.

Nas considerações sobre a composição mineralógica dos materiais cerâmicos, Malaikiene, Maciulaitis, Kicaite, (2011), revelaram que o aumento de feldspatos na mistura cerâmica em até 65%, conduz o valor de absorção de água do corpo cerâmico próximo de zero, e aumento de quartzo em até 65% na mistura faria diminuir consideravelmente os valores de retração dos corpos de prova, entre 11,35% até 3,32%. Demidenko e Stecovkij (2003) mostraram como a temperatura

máxima de queima define a porosidade do material, absorção de água, a resistência a compressão. As temperatura elevadas provocam valores mais baixos de absorção de água e porosidade, e valores mais elevados de resistência à compressão devido a formação de fases de anortita, mulita e cristabolita.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira etapa da pesquisa se destinou à caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas. As análises foram tais que permitissem estabelecer relações posteriores entre a micro-estrutura dos mesmos e as propriedades do produto final.

#### 3.1 MATERIAS-PRIMAS

##### 3.1.1 Resíduo catalítico

A Fábrica Carioca de Catalisadores/SA, localizada na cidade do Rio de Janeiro, é a única fornecedora de catalisador para a indústria petroquímica brasileira. Após o descarte, o resíduo catalítico é enviado novamente para a fábrica que encaminha novamente para as cimenteiras. A Fábrica Carioca de Catalisadores/SA forneceu o resíduo catalisador para o Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR, onde foi acondicionado para que mantivesse as características físicas iniciais, especialmente o teor de umidade. A característica deste resíduo é de uma pasta, bastante leve e constituído de partículas irregulares de coloração cinza clara, conforme a figura 5.



FIGURA 5 - CATALISADOR DESATIVADO FORNECIDO PELA FABRICA CARIOCA DE CATALISADORES/SA

### 3.1.2 Caulim

A caulinita é um silicato de alumínio hidratado e o percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) desta formulação é responsável pelo aumento da resistência após a queima (PUKASIEWICZ, 2001).

O conhecimento da composição química do caulim fornece informações para a avaliação de seus usos específicos. Teoricamente a composição em percentual de uma cela unitária de caulim é:  $\text{SiO}_2$  – 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,50%;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,96%.

O caulim empregado na pesquisa foi fornecido pela Farmanil Quima, Comércio de Anilinas e Produtos Químicos Ltda.

### 3.1.3 Vidro residual

O vidro pertence ao grupo das cerâmicas, é um silicato não cristalino que contém óxidos como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chamados de modificadores de rede e intermediários de rede os quais influenciam suas propriedades. A adição destes modificadores e intermediários reduz o ponto de fusão e a viscosidade de um vidro, tornando mais fácil a sua conformação em temperaturas mais baixas (CALLISTER, 2008). Este material sob altas temperaturas se liquefaz e forma-se um silicato que “molha” parte sólida remanescente. No posterior resfriamento, o vidro torna-se um sólido que dá coerência ao produto, reduzindo a porosidade e a permeabilidade (VAN VLACK, 1973).

O resíduo de vidro de corte procedeu da cidade de Londrina, Pr. Foi seco em estufa de laboratório por 12 horas na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e posteriormente processado em moinho de bolas até que todo material não ficasse retido na peneira de 0,250mm de abertura.

### 3.1.4 Cinza de madeira

As cinzas são obtidas a partir da carbonização da madeira, e para esta pesquisa a amostra de cinza de queima de madeira foi obtida na caldeira na empresa Filtroil, Curitiba, Pr.

Os componentes principais das cinzas de madeira são: 60 a 67% de cal ( $\text{CaO}$ ), 17 a 25% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), 3 a 8% de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 0,5 a 6,0% de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0,1 a 6,5% de magnésia ( $\text{MgO}$ ), 0,5 a 1,3% de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_3$ ). Os óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), de manganês ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) e anidrido fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), são encontrados em pequena quantidade, geralmente não são determinados separadamente (PETRUCCI, 1993).

A importância da cinza para esta pesquisa está no tamanho das partículas, entre 1,18 mm e 0,18 mm para 68,39% em peso do total da amostra de cinza, sendo

que 35,13% do total apresentaram partículas com tamanho menor ou igual a 0,355mm. A fina granulometria da cinza aumenta a absorção da umidade natural do catalisador desativado.

## 3.2 MÉTODOS DE ENSAIO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 3.2.1 Fluorescência de raios-X

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um instrumento que determina quantitativamente os elementos contidos em uma determinada amostra, através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e posterior análise dos raios-X fluorescentes. A preparação das amostras a serem analisadas se dá, primeiramente, através da pulverização do material e secagem do mesmo em estufa por aproximadamente 24 horas a uma temperatura média de 100° C. Passada esta fase, o material foi misturado com uma resina, em uma proporção de 7g de material para 1,4g de resina, e prensado em forma de pastilhas que são analisadas por feixes de raios-X no equipamento Philips modelo PW 2400, onde foram obtidas as composições químicas do material.

### 3.2.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas. Quando o feixe de raios-X difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.



Através do uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, pode-se medir a intensidade e ângulo de difração, gerando o difratograma. Para a preparação das amostras, o material após ter sido seco foi colocado em molde de metal e compactado manualmente para que possa se obter uma superfície plana. Feito isso, o material foi posto no aparelho para ser feita a análise.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV foi feita para as matérias primas e para fragmentos dos corpos de prova após a queima. Para este ensaio os materiais foram secos em estufa a 100 -110°C por 24 horas. As amostras secas foram coladas em fitas de cobre e metalizadas a vácuo com uma camada de ouro antes de serem analisadas as características morfológicas e químicas das amostras. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV e o material foi metalizado em um equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496.

### 3.2.4 Espectrometria de energia dispersiva

A Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS é uma micro-análise realizada em conjunto com o MEV. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no volume de interação do feixe, determinar quais os elementos químicos estão

presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

### 3.3 MÉTODO DE ENSAIO DOS CORPOS DE PROVA

#### 3.3.1 Ensaio de resistência a flexão

A resistência de ruptura a flexão é encontrada através do ensaio de flexão por três pontos, como mostra a figura 6 e indicado na norma NBR 6113:1990. De acordo com o método, no ponto de aplicação da carga, a superfície superior do corpo-de-prova é colocada num estado de compressão, enquanto a superfície inferior está sob tração. A tensão de ruptura à flexão é definida por unidade de área necessária para romper um corpo, expressa em  $\text{kgf/cm}^2$  ou MPa ( $\text{N/mm}^2$ ). Os ensaios foram realizados no laboratório de materiais do departamento de engenharia da florestal, da UFPR, em uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 30.000. Este teste tem por finalidade verificar se a resistência está de acordo com as normas. A NBR 7171 classifica os blocos cerâmicos em classes de acordo com a resistência, como mostra a tabela 4.

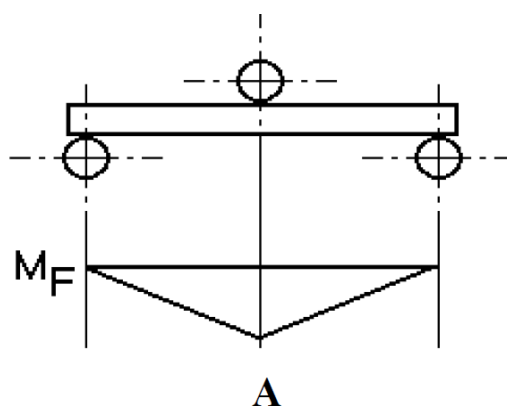


FIGURA 6 - ESQUEMA DA APLICAÇÃO DE CARGA EM TRES PONTOS PARA DETERMINAÇÃO DE RESISTENCIA A FLEXÃO DE CERAMICAS

Segundo Santos (1989), a resistência à flexão é determinada utilizando a seguinte equação (1):

$$R = \frac{3PL}{bh^2} \quad (1)$$

Sendo:

$R$ : tensão à flexão (MPa)

$P$ : carga máxima suportada pelo corpo de prova (N)

$L$ : distância entre os apoios do corpo de prova (mm)

$b$ : largura do corpo de prova (mm)

$h$ : altura do corpo de prova (mm)

### 3.3.2 Ensaio de absorção de água

Os ensaios de absorção de água foram executados em conformidade com a NBR 13218/1997, que determina como procedimento a secagem dos corpos-de-prova na estufa à temperatura de  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$  até que atinjam massa constante. Após resfriar os corpos-de-prova até atingir a temperatura ambiente e determinar a massa  $m_1$ . Imergir os corpos-de-prova verticalmente no recipiente cheio de água e manter este nível de água durante todo o ensaio, aquecendo a água até a fervura, mantendo-a em ebulição durante 2 h. Depois retirar os corpos de prova do recipiente aquecido e permitir que entrem em equilíbrio térmico. Após este processo, pesar cada corpo de prova obtendo a massa  $m_2$ .

Para determinar a absorção utiliza a equação (2):

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 \quad (2)$$

### 3.3.3 Ensaio de densidade aparente

O aumento da densidade aparente durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles. Ao aumentar a densidade aparente, o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui como também a mobilidade das partículas. Assim sendo, resta um volume cada vez menor para que água adicionada, além de revestir a superfície das partículas e torná-las plásticas, possa se movimentar sobre elas (CASAGRANDE, 2002).

Como a densidade aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo, como a massa permanece constante durante a compactação, a única forma de se aumentar a densidade aparente é através da redução do volume (Payá, 2007).

A densidade aparente foi determinada pela equação ( 3 ) abaixo, onde  $P_s$  é a massa do corpo de prova queimado e seco, expressa em g; e  $V_s$  é o volume do mesmo corpo de prova expressa em  $\text{cm}^3$ .

$$da = \frac{P_s}{V_s} \quad (3)$$

### 3.3.4 Ensaio de retração linear (RL)

A retração linear é medida determinando a mudança de comprimento ou volume quando os corpos de provas são submetidos a queima. O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Para o cálculo da RL foi utilizada a equação ( 4 ):

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$RL$  : retração linear, expressa em porcentagem;

$L_i$  : comprimento inicial do corpo de prova após compactação, expresso em cm;

$L_f$  : comprimento do corpo de prova após queima, expresso em cm.

### 3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram manufaturados corpos de prova de composição: caulim comercial, catalisador desativado, cinza de queima e vidro residual, de forma a verificar a influência da temperatura de queima juntamente com a incorporação do catalisador, sobre as propriedades das cerâmicas obtidas.

A preparação dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Materiais da Usina B, da UFPR, em condições normais de temperatura, sem necessidade da secagem das matérias-primas, procedimentos este próximo as possíveis condições da indústria.

As matérias-primas foram dosadas obtendo seis grupos diferentes, conforme a Tabela 6. A necessidade de acrescentar cinza foi determinada durante formulação nº1 quando se observou excesso de umidade na amostra, que impossibilitava a moldagem. O vidro foi acrescentado à mistura, devido a propriedade de diminuir a temperatura de fusão do corpo de prova.

Após a dosagem, as matérias-primas foram homogeneizadas manualmente num gral de porcelanas durante aproximadamente 3 min. Para conformação dos corpos de prova, foi utilizado o método de prensagem uniaxial. Os corpos de prova de cada formulação foram conformados em um paralelepípedo com dimensões 60mm x 20mm x 7mm, seguindo as orientações da NBR 6113. A compactação foi realizada em uma prensa hidráulica com carga de 10MPa e tempo de permanência de 30 segundos. Depois todos os corpos de prova foram secos em estufa a 110° C por 24 h. Para cada formulação foram moldados 25 corpos de prova. De cada grupo

de dosagem foram retirados 5 corpos de prova, submetidos a sinterização em forno elétrico nas temperaturas de 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, sem atmosfera controlada.

TABELA 6 - COMPOSIÇÕES DOS CORPOS DE PROVA

| N° | COMPOSIÇÕES (%) |        |       |       |
|----|-----------------|--------|-------|-------|
|    | CATALISADOR     | CAULIM | CINZA | VIDRO |
| 1  | 40              | 40     | 20    | -     |
| 2  | 50              | 25     | 25    | -     |
| 3  | 50              | 40     | 10    | -     |
| 4  | 30              | 50     | 20    | -     |
| 5  | 30              | 40     | 30    | -     |
| 6  | 40              | 40     | 15    | 5     |

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a investigação das propriedades que as matérias-primas possam conferir à massa cerâmica após a queima, as matérias-primas foram caracterizadas pelos ensaios de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, MEV e EDS.

#### 4.1.1 Caracterização química das matérias-primas por FRX

A tabela 7 apresenta os principais componentes químicos existentes nas matérias-primas, obtidos através da análise de fluorescência por raios-X.

TABELA 7 - TEOR DOS PRINCIPAIS COMPONENTES ENCONTRADOS NAS MATÉRIAS-PRIMAS, ATRAVÉS DE FRX

| COMPONENTES                    | Composição química das matérias-primas, % em massa |        |       |       |
|--------------------------------|--|--------|-------|-------|
|                                | Catalisador  | Caulim | Cinza | Vidro |
| SiO <sub>2</sub>               | 38,5   | 46,54  | 21,9  | 75,2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24,2   | 37,50  | 34,7  | 0,8   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,4  | 0,29   | 3,5   | 0,8   |
| CaO                            | 0,1  | 0,02   | 27,8  | 8,3   |
| MgO                            | -  | <0,01  | 1,7   | 3,2   |
| Na <sub>2</sub> O              | 7,7  | 0,04   | 2,0   | 10,7  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,1  | 0,64   | 0,7   | 0,3   |
| MnO                            | <0,1   | <0,01  | -     | 0,6   |
| SO <sub>3</sub>                | 4,0  | -      | 0,7   | 0,2   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,1  | 0,06   | 3,5   | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,7  | 0,07   | -     | 0,9   |
| CO <sub>2</sub>                | -  | -      | 3,1   | -     |
| Cl                             | 1,5  | -      | -     | -     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,9  | -      | -     | -     |
| CeO <sub>2</sub>               | 0,5  | -      | -     | -     |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,2  | -      | -     | -     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,2  | -      | -     | -     |
| P.F.                           | 20,91  | 15,04  | -     | 0,3   |

De acordo com a tabela 7, o catalisador desativado apresentou teor de 38,5% em massa de  $\text{SiO}_2$  24,2% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que correspondem a cerca de 63% da composição química ponderal desse material, estando este dentro dos padrões de interesse para utilização em cerâmica. Em Mei-in Chou *et al.* (2009) o resíduo catalítico com origem no mesmo processo petroquímico apresenta composição química de  $\text{SiO}_2$  com 52,38% e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 39,89%, totalizando cerca de 90% da composição. O alto valor de perda a fogo 20,91% para esta situação que apresentou pequenos valores para o  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pode ser explicado pela presença de componentes oleosos no catalisador gasto, oriundos do processo de conversão.

O caulim também apresentou padronagem química de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 46,54% e 37,50% em massa respectivamente, natural para este mineral. Segundo a NBR 10237 estes valores são compatíveis com material refratário silico-aluminoso, que deve conter entre 25 a 45% de alumina. O aumento do teor de alumina irá aumentar a temperatura máxima de serviço do refratário( KINGERY,1976)

Para o vidro residual usado na composição, o  $\text{SiO}_2$  é o principal componente com 75,2% em massa, que também apresenta na composição óxido de sódio com 10,7% em massa e óxido de cálcio com 8,3% em massa, porcentagem típica de um vidro de cal de soda. Os vidros são silicatos não cristalinos, que têm na sua composição quartzo e um fundente como o feldspato. Os feldspatos são alguns dos agentes fundentes mais comuns, que contém íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^+$ . O vidro é incorporado à composição com o objetivo de reduzir o ponto de fusão dos corpos de prova cerâmicos.

#### 4.1.2 Caracterização mineralógica das matérias-primas por DRX

A tabela 8 mostra a composição mineralógica das matérias-primas. Para o catalisador gasto observa-se a presença da faujasita [ $\text{Na}_{1,88}\text{Al}_2\text{Si}_{4,8}\text{O}_{13,54}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] confirmando o que Luz (1995) descreve como mineral sintetizado para a zeólita Y e a mais eficaz para uso como catalisadores. Na composição e no difratograma



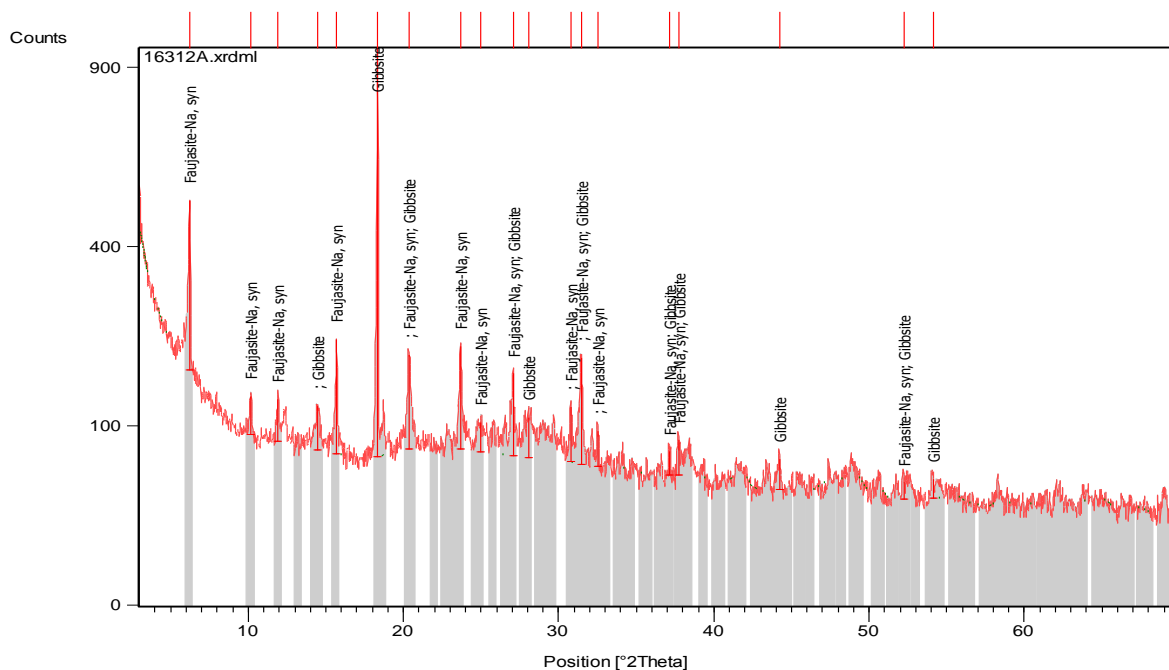
(FIGURA 7b) do caulim aparece a caulinita  $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$  que é o argilomineral mais comum confirmando as informações apresentadas em Santos (1995).

Para a cinza aparece o quartzo, assim como os carbonatos, com estrutura cristalina de calcita, dolomita e portlandita. Na figura 7d mostra o difratograma do vidro, observa-se pelo gráfico a formação de fase amorfa e aparecem duas formas cristalinas polifórmicas da sílica: o quartzo e a cristobalita.

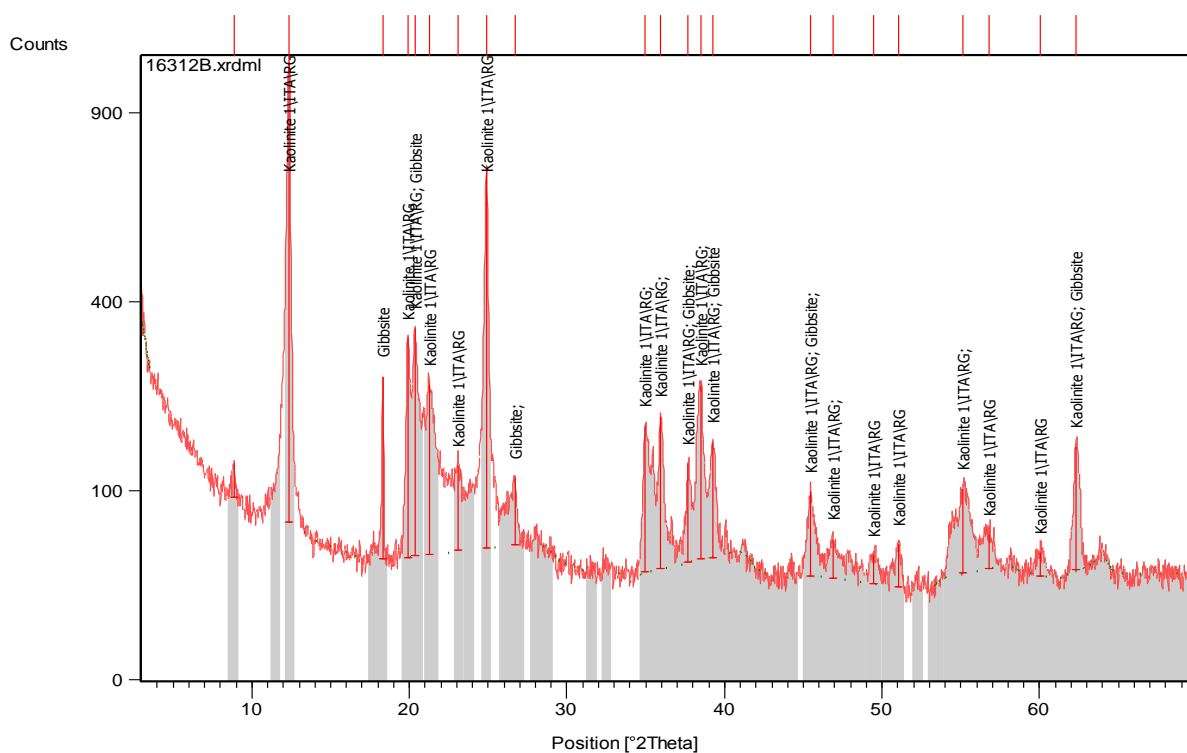
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS PRIMAS POR DRX

| CATALISADOR                |  | CAULIM                              |                         | CINZA       |                    | VIDRO                            |                    |
|----------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|
| Mineral                    | Composição química                           | Mineral                             | Composição química      | Mineral     | Composição química | Mineral                          | Composição química |
| Faujasita                  | $Na_{1,88}Al_2Si_{4,8}O_{13,54} \cdot 9H_2O$ | Caulinita                           | $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$   | Quartzo     | $SiO_2$            | Quartzo                          | $SiO_2$            |
| Gibbsita                   | $Al(OH)_3$                                   | Gibbsita                            | $Al(OH)_3$              | Calcita     | $CaCO_3$           | Cristobalita                     | $SiO_2$            |
| Óxido de Fosfato de Cálcio | $CaP_4O_{11}$                                | Óxido Hidrato de Cálcio de Manganês | $Ca_2Mn_{14}O_{27}H_2O$ | Dolomita    | $CaMg(CO_3)_2$     | Óxido de Borato de Sódio e Bário | $Na_2BaB_2O_5$     |
|                            |  |                                     |                         | Portlandita | $Ca(OH)_2$         |                                  |                    |

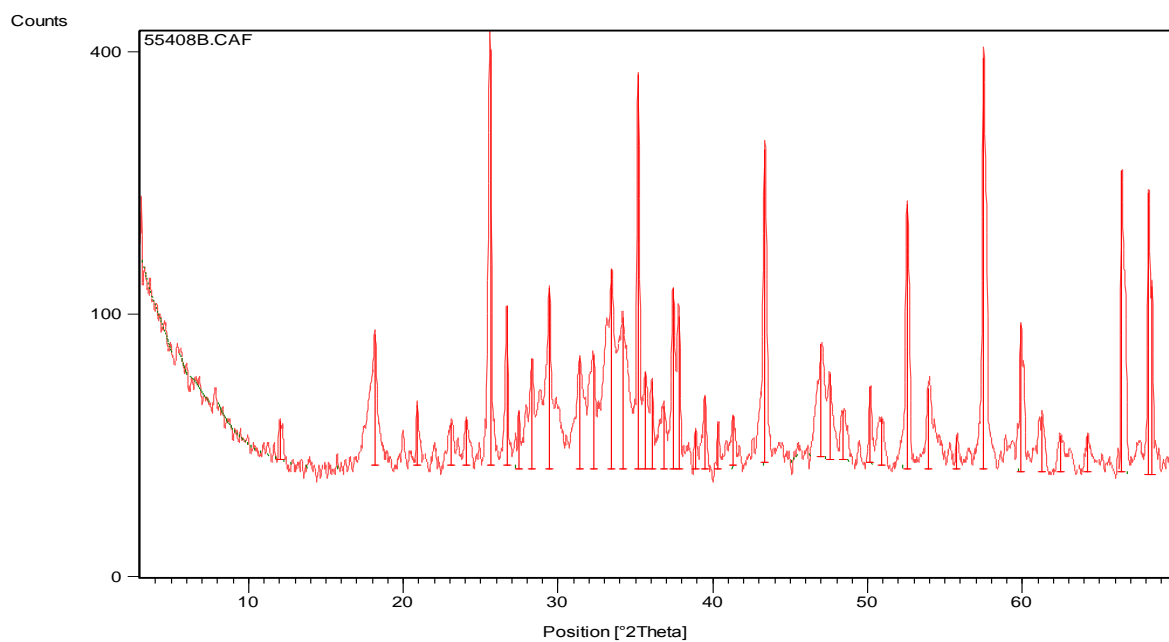
(a)-catalisador



(b)-caulim



(c)-cinza



(d)-vidro

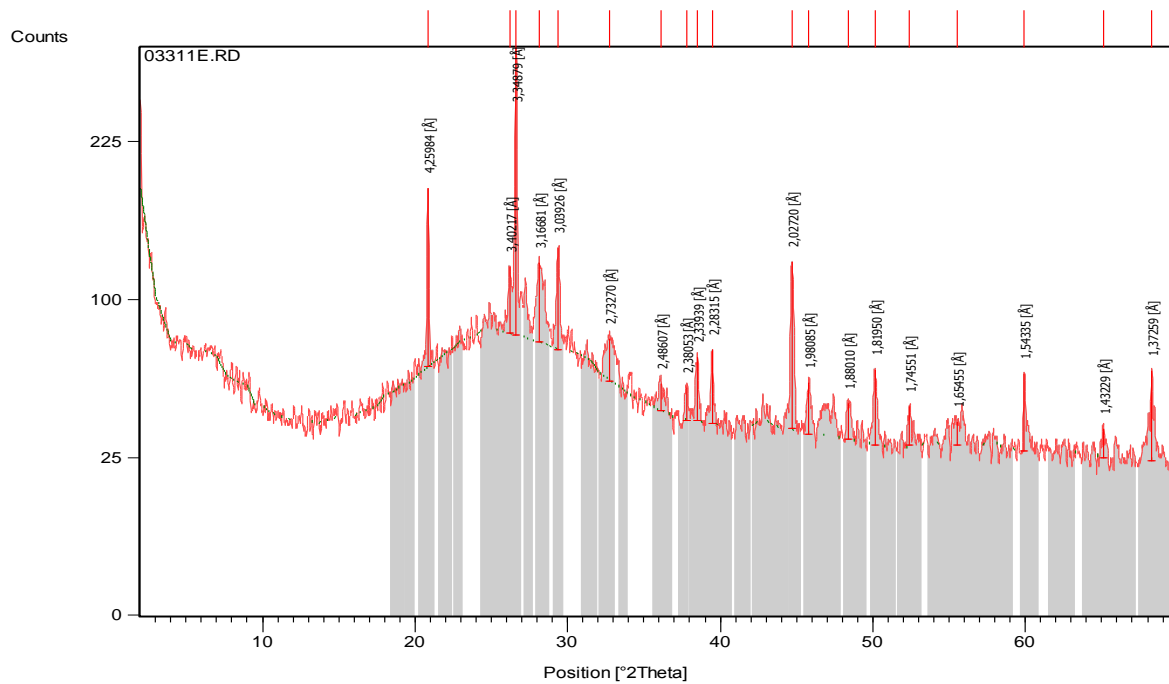


FIGURA 7 - DIFRATOGRAMAS DAS MATÉRIAS PRIMAS

#### 4.1.3 MEV das matérias-primas

As matérias primas apresentam tamanhos de partículas diferentes umas das outras, em vários formatos, e não estão ligadas quimicamente. A figura 8 mostra os grãos do catalisador gasto, na forma esférica e em diferentes tamanhos.

Na micrografia do caulim apresentada pela figura 9 pode-se observar que seus microcristais apresentam-se na forma de placas com perfil irregular em diferentes tamanhos, sendo que as partículas se apresentam destruídas devido ao processo de formação física das camadas de argilas. Neste caso as lamelas de cristais são empilhadas ao acaso.

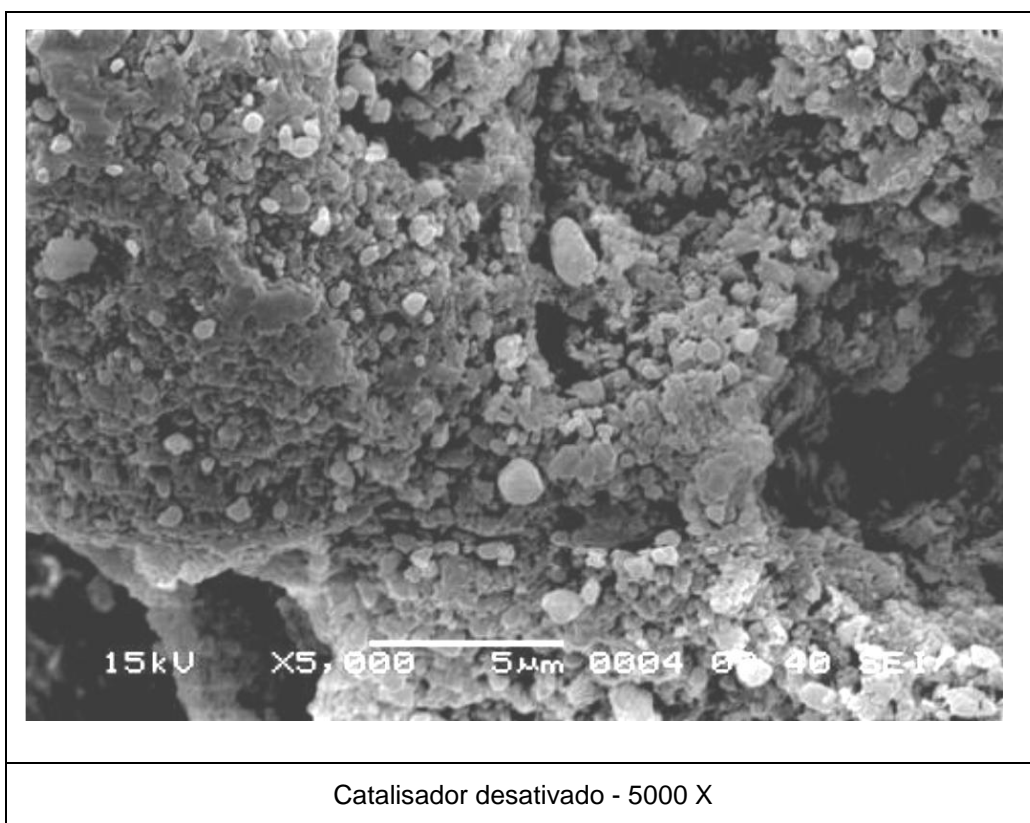


FIGURA 8 - MICROGRAFIA DO CATALISADOR DESATIVADO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

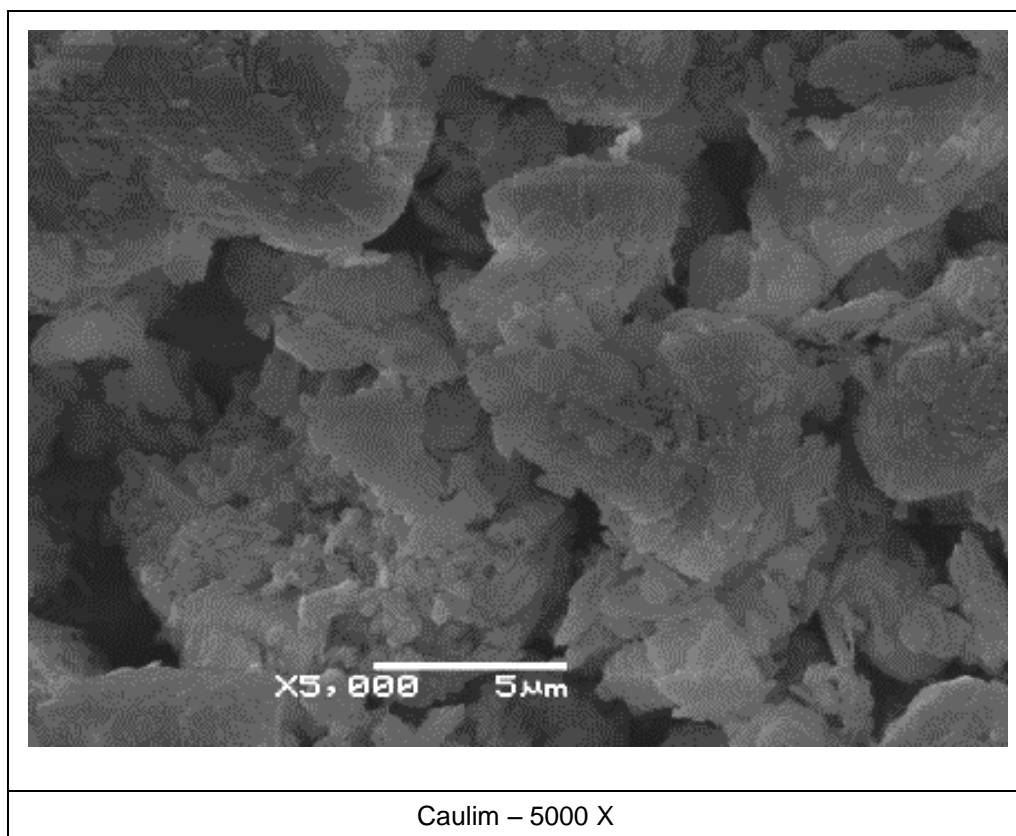


FIGURA 9 - MICROGRAFIA DO CAULIM POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA.

A morfologia da amostra de cinza de queima madeira é apresentada pela figura 10, com partículas características para anatomia de madeira, com conservação parcial dos formatos de canais e paredes entre postas, mesmo depois de queimada.

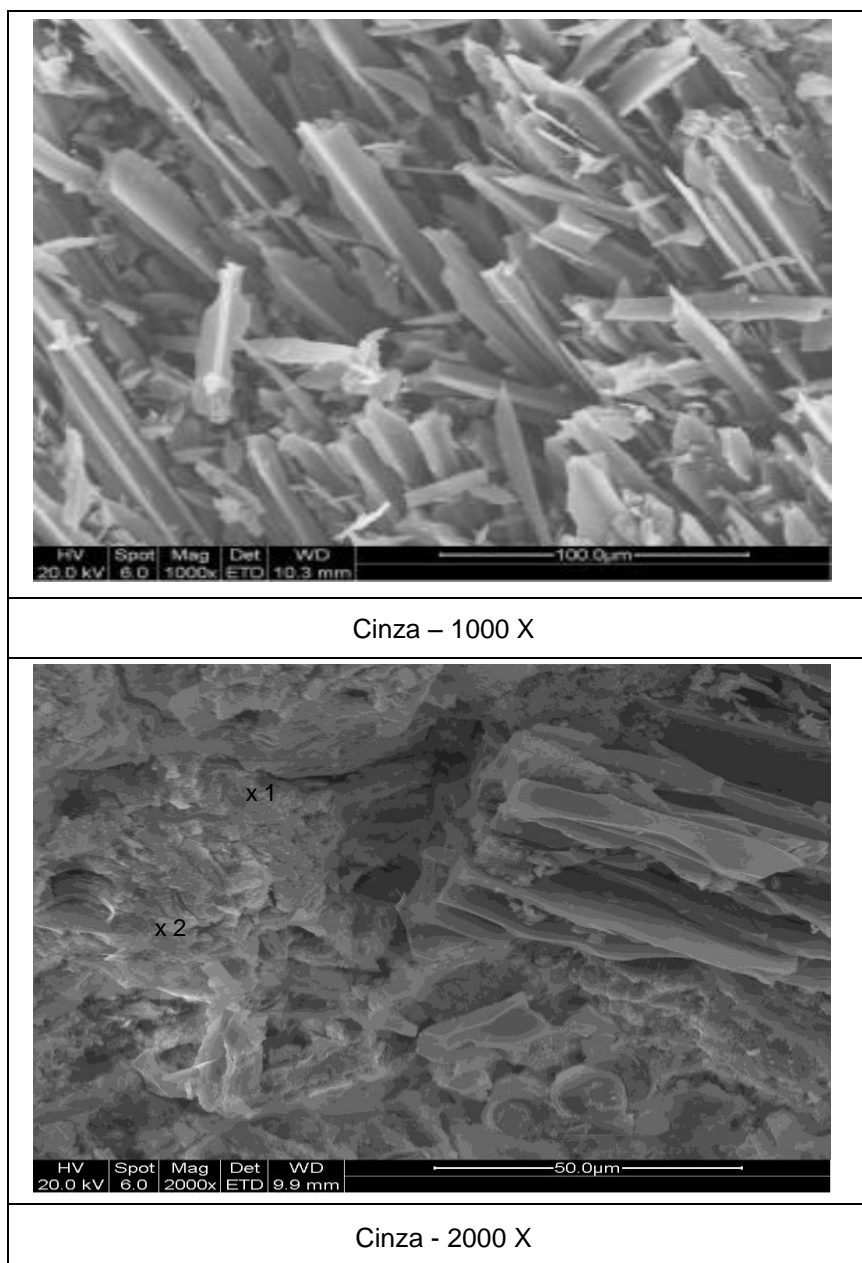


FIGURA 10 - MICROGRAFIA DA CINZA POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.

Mesmo após a moagem, é possível visualizar na microscopia da figura 11, a distribuição irregular das partículas de vidro, com formatos e tamanhos diferentes.

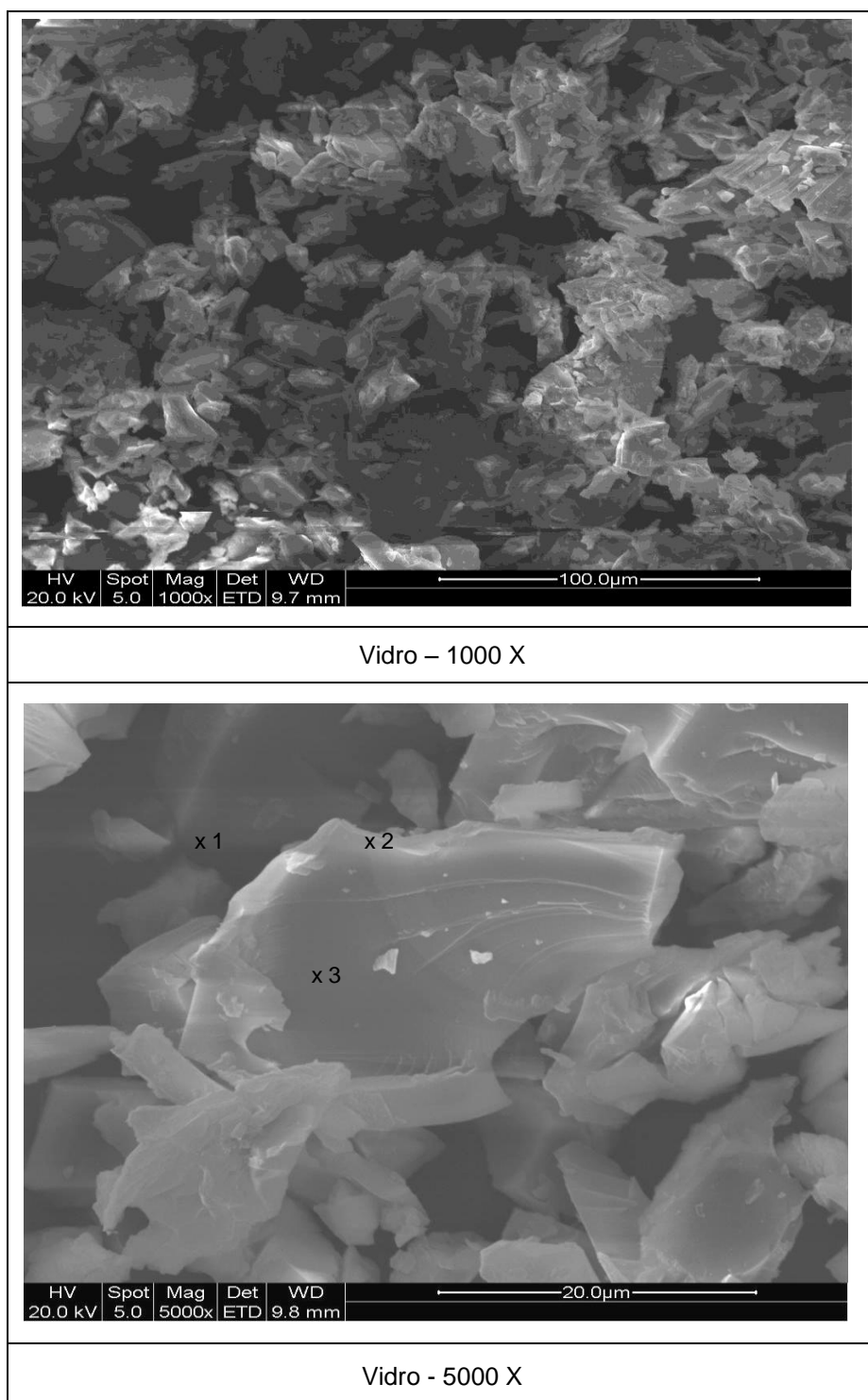


FIGURA 11 - MICROGRAFIA DO VIDRO POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.

#### 4.1.4 EDS das matérias-primas

A micro análise da composição química das partículas por EDS, para o vidro e a cinza, são compatíveis com o resultado de FRX da tabela 7 e DRX da tabela 8.

##### a) Vidro

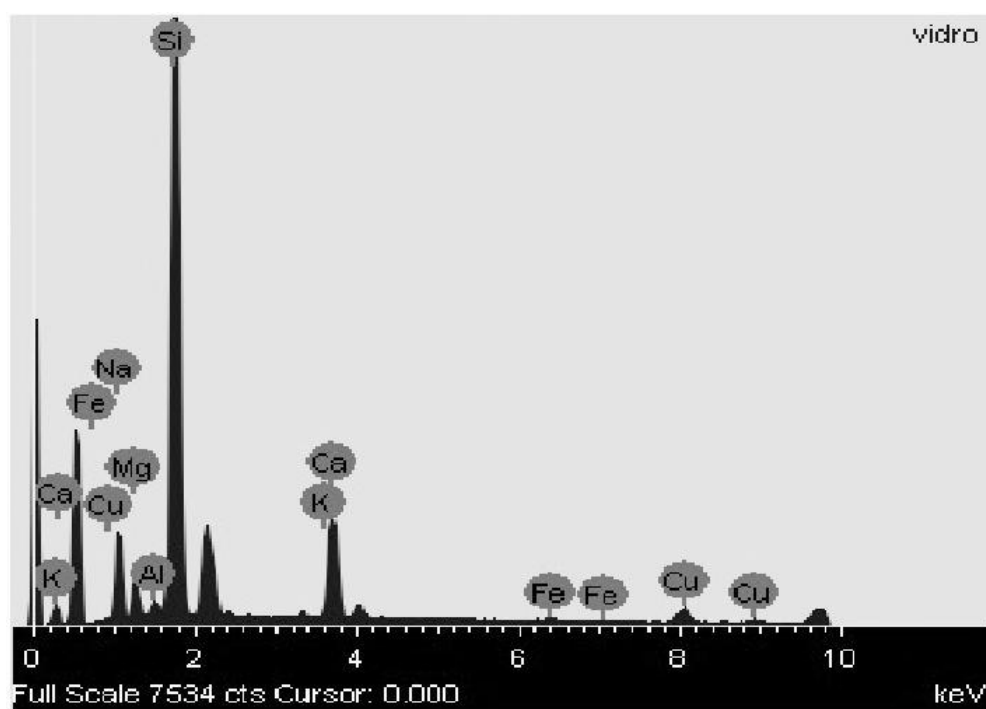


FIGURA 12 - EDS DO VIDRO RESIDUAL

TABELA 9 - ANALISE DE ELEMENTOS PELA TECNICA DE EDS, PARA O VIDRO (% EM PESO)

| PONTO | Na    | Mg   | Al   | Si    | K    | Ca    | Cu   | Fe   |
|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| 1     | 9,52  | 3,20 | 0,93 | 60,01 | 0,57 | 15,11 | 9,91 | 0,75 |
| 2     | 11,43 | 3,96 | 0,64 | 67,36 | 0,54 | 12,63 | 3,44 | *    |
| 3     | 6,44  | 3,24 | 0,64 | 68,40 | 0,64 | 13,98 | 6,67 | *    |



Para o vidro residual, a análise por EDS visualizada na figura 11, confirmou a alta porcentagem de silício na composição, conforme visto através da FRX na tabela 4, com 75,2% de sílica em massa, e DRX na tabela 5 com silício representado pelo mineral quartzo. Para os demais elementos, conforme tabela 9, tem-se o cálcio com a 3ª maior porcentagem com valores entre 12,63 a 15,11%, seguido pelo sódio com valores entre 6,44 a 11,43%. Novamente estes valores são confirmados pela análise de FRX, onde aparece o CaO com 8,3% em peso e Na<sub>2</sub>O com 10,7% . A ocorrência do Cu é devido ao método de fixação do pó de vidro na fita de cobre do aparelho de microscopia.

A diferença de valores percentuais entre as tabelas de FRX e EDS é justificada pela diferença do método. Então para o FRX tem-se a proporção dos elementos da composição no total da amostra, e o EDS as partículas são apresentadas por pontos identificados na amostra.

#### b) Cinza

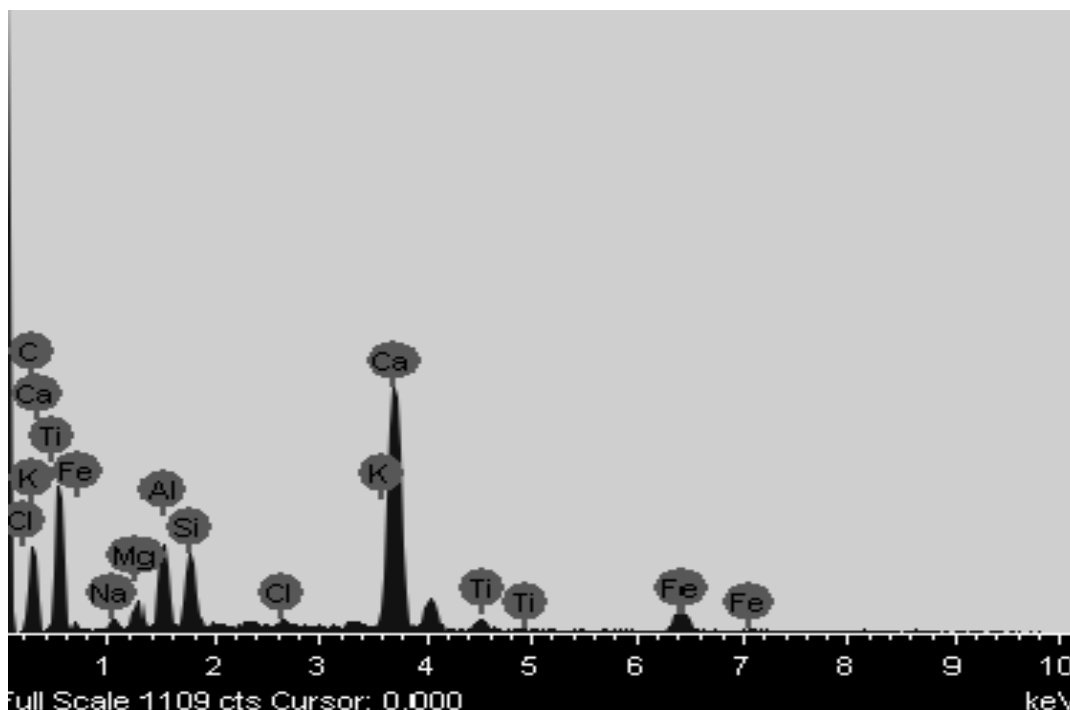


FIGURA 13 - EDS DA CINZA

TABELA 10 - ANÁLISE DE ELEMENTOS PELA TÉCNICA DE EDS, PARA A CINZA (% EM PESO)

| Ponto | F    | Na   | Mg   | Al   | Si   | Cl   | K    | Ca    | Ti   | Fe   |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| 1     | 7,24 | 3,25 | 1,11 | 7,28 | 4,07 | 1,02 | 0,27 | 45,95 | 4,78 | 4,11 |
| 2     | -    | 1,08 | 1,65 | 5,38 | 5,05 | 0,54 | 0,56 | 28,86 | 1,78 | 5,23 |

Na análise por EDS, a cinza empregada como matéria-prima, apresentou a maior porcentagem para o cálcio, com valores variando entre 28,86% e 45,95%, conforme tabela 10, faixa equivalente ao valor da tabela 7 para este elemento. Mas a análise demonstra diferença com os valores revelados na FRX, onde por exemplo o elemento Al apresentou porcentagem de 7,28% e 5,38% na análise por pontos da amostra, enquanto que no volume total da amostra o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de 34,7%. O mesmo evento ocorreu para o elemento Si com valores variando de 4,07% - 5,05% na análise por pontos e 21,9% para o  $\text{SiO}_2$  no FRX. A diferença entre os valores é explicado pela diferença entre os métodos aplicados.

## 4.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 4.2.1 Resistência mecânica à flexão

Para esta pesquisa observa-se na tabela 11 a influencia da temperatura de queima na resistência á flexão dos corpos de prova. Marafi (2003) em seus estudos também analisa o comportamento do resíduo catalítico nas altas temperaturas de sinterização. Com este resíduo em misturas de argila, areia e água, queimados entre 1000°C até 1300°C, produziu-se agregados sintéticos, com maiores valores de resistência a flexão na temperatura de 1175°C.

Nas seis composições relacionadas na tabela 11, ocorre o aumento da resistência mecânica até a temperatura de 1200°C, ocorrência facilmente visualizada na figura 14 que mostra as linhas de resistência a flexão para as temperaturas de queima.

TABELA 11 - RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DE QUEIMA

| Nº | MATÉRIAS PRIMAS |        |       |       | RESISTÊNCIA À FLEXÃO (MPa) / T (°C) |      |       |       |         |
|----|-----------------|--------|-------|-------|-------------------------------------|------|-------|-------|---------|
|    | Catalisador     | Caulim | Cinza | Vidro | 1000                                | 1100 | 1200  | 1250  | 1300    |
| 1  | 40              | 40     | 20    | -     | 5,49                                | 6,32 | 9,97  | 7,92  | 10,77   |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,32                                | 0,58 | 0,69  | 0,91  | 0,93    |
| 2  | 50              | 25     | 25    | -     | 5,44                                | 5,31 | 8,94  | 7,45  | fundido |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,74                                | 0,83 | 1,19  | 0,89  | -       |
| 3  | 50              | 40     | 10    | -     | 5,31                                | 5,92 | 9,53  | 7,00  | fundido |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,49                                | 0,52 | 0,49  | 1,05  | -       |
| 4  | 30              | 50     | 20    | -     | 4,23                                | 9,86 | 11,71 | 12,89 | 11,06   |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,27                                | 0,79 | 2,23  | 0,97  | 0,91    |
| 5  | 30              | 40     | 30    | -     | 3,77                                | 5,47 | 8,40  | 8,43  | 4,16    |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,29                                | 0,41 | 0,38  | 0,79  | 0,81    |
| 6  | 40              | 40     | 15    | 5     | 4,43                                | 7,27 | 8,11  | 10,11 | 8,09    |
|    | Desvio padrão   |        |       |       | 0,33                                | 0,80 | 0,61  | 0,55  | 1,71    |
| *  | 100             | -      | -     | -     | -                                   | -    | 3,1   | -     | 8,5     |

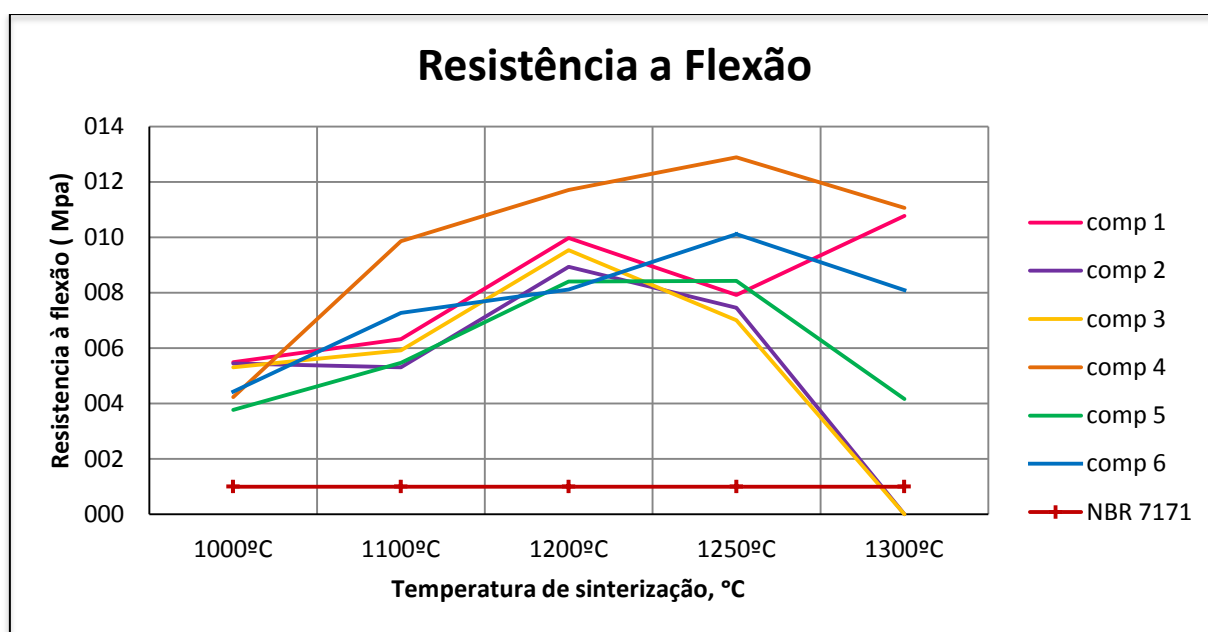
\* Garcia *et al.*(2009)

FIGURA 14 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES X TEMPERATURA DE QUEIMA

Na temperatura de 1250°C ocorre uma variação na resistência das composições. Na composição nº1, que até 1200°C apresentou aumento na resistência, em 1250°C registra uma queda para 7,92 MPa. O mesmo fato ocorre para as composições nº 2 e 3, em que a quantidade de catalisador incorporado foi de 50% em massa para ambas. Este fato pode ser justificado pela quantidade de catalisador na composição. Sendo o catalisador um material poroso, ocorre concentrações de tensões nos poros por conta do aumento da temperatura, e possivelmente provocando ruptura.

Na T=1250°C as composições nº2 e nº3 apresentam taxa de crescimento negativa na resistência, justificado pela fusão parcial das amostras na próxima temperatura. Já nas composições nº 4, 5 e 6 (FIGURA 14) submetidas à temperatura de 1250°C, observa-se um crescimento na resistência, destacando o valor de 12,89 MPa para a composição nº4, maior valor registrado no experimento. A composição nº 5 tem crescimento muito pequeno, de 8,40 Mpa em 1200°C para 8,43 MPa em 1250°C.

A resistência mecânica também é uma propriedade analisada por Garcia *et al.* (2009) em seus estudos com o mesmo resíduo em cerâmicas. O aumento da quantidade de catalisador gasto em até 15% em peso e conseqüente redução do teor de caulim não resultou em alteração na resistência mecânica. Para substituição de 15% de caulim por catalisador gasto, nesta pesquisa foi encontrado resistência de 7,8 MPa em corpos de prova sinterizados a 1300°C.

A incorporação do catalisador desativado também confere aumento de resistência às argamassas de cimento, conforme as pesquisas de Wu *et al.* (2003), onde a resistência a compressão das argamassas incorporadas com 15% de catalisador desativado apresentaram 92,3 MPa no 28º dia de cura. Os resultados indicam que quanto a análise da resistência à flexão, a reutilização do catalisador desativado apresenta vantagens em diversos estudos.

Conforme tabela 11, nos corpos de prova sinterizados a 1300°C, tem-se o crescente aumento da resistência a flexão para composição nº1, e fundição do material para as composições nº 2 e 3. Nesta temperatura a composição nº4 apresenta leve queda no valor, com média de 11,06 MPa. Ao comparar as composição nº4 e 5 na temperatura de 1300°C, observa-se sinais de fundição

(figura 15) na composição nº 5 e a influencia da caulinita no ganho de resistência da composição nº4 de 11,06 MPa contra 4,16 MPa da composição nº 5. A composição nº 6, sinterizada a 1300°C também apresentou sinais de fundição e queda na resistência. Mesmo sendo a proporção de caulim igual para a composição nº 5 e 6, o ganho de resistência para a composição nº 6 está na presença do vidro, onde o quartzo entra como material fundente.



FIGURA 15 - CORPOS DE PROVA DE COMPOSIÇÃO Nº 4, 5, 6, SUBMETIDOS A QUEIMA NA TEMPERATURA DE 1300°C.

A maior semelhança encontrada em porcentagens de matérias-primas entre as composições está nas composições nº1 e nº 6, onde 5% de cinza da composição nº1, foi substituída por 5% de vidro na composição nº6, mantendo para as duas composições 40% de catalisador e 40% de caulim. Teoricamente, o alto teor de sódio da composição química do vidro (10,7%), deveria provocar a diminuição da temperatura inicial de fusão na composição nº 6. Ao comparar os valores de resistência das composições nº1 e nº6, na  $T=1250^{\circ}\text{C}$ , observa-se valores de 7,92MPa e 10,11MPa respectivamente, onde o aumento da resistência se deve possivelmente a presença do vidro, visto que as demais composições são iguais. Ao se liquifazer o vidro agrega as demais partículas da composição. Nas temperaturas inferiores a quantidade de vidro não foi suficiente para que houvesse fusão parcial das partículas de vidro, portanto as resistências também não foram maiores que as

demais composições para as mesmas faixas de temperatura. Como também não foi suficiente na temperatura de 1300°C onde o material apresentou sinais de fusão.

#### 4.2.2 Absorção de água (A)

O catalisador possui uma estrutura cristalográfica formada por tetraedros de sílica e alumina, ligados entre si por átomos de oxigênio, formando poliedros com elevada porosidade. Nas elevadas da temperatura ocorre uma redução da absorção de água, provavelmente explicado pela interação físico-química do catalisador com outros componentes da mistura inicial, ocorrendo a destruição da estrutura poliédrica e formação de novas estruturas com menos porosidade. Este fato é confirmado por Garcia *et al.* (2009), em que os valores encontrados para composição com 15% de catalisador residual, nas temperaturas de 1200°C, 1300°C e 1400°C, foram respectivamente 25,83%, 20,84% e 14,80%.

Na tabela 12 pode-se observar a redução na absorção da água à medida que a temperatura de queima aumenta. Este comportamento durante o processo de sinterização já era esperado, pois medida que a temperatura de queima aumenta, as partículas do composto se aproximam diminuindo a porosidade e aumentando a retração. Na figura 16 observa-se que a composição nº 5 na temperatura de 1300°C, foi encontrado o menor valor para absorção, de 2,31%, como também menor resistência mecânica 4,16 MPa. Estes valores são justificados pela fusão parcial que o corpo de prova esta entrando com formação de poros fechados e estrutura interna bastante sólida.

TABELA 12 – MEDIDA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PARA AS COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

| COMPOSIÇÃO<br>(Nº) | ABSORÇÃO ( % ), APÓS QUEIMA com T °C |       |       |       |         |
|--------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|---------|
|                    | 1000                                 | 1100  | 1200  | 1250  | 1300    |
| 1                  | 18,22                                | 16,05 | 10,63 | 7,72  | 3,08    |
| 2                  | 19,86                                | 19,46 | 13,65 | 8,20  | fundido |
| 3                  | 19,14                                | 18,80 | 12,70 | 5,38  | fundido |
| 4                  | 25,58                                | 20,80 | 13,62 | 9,63  | 7,87    |
| 5                  | 23,55                                | 22,43 | 18,62 | 14,32 | 2,31    |
| 6                  | 23,06                                | 19,70 | 13,87 | 10,22 | 9,03    |

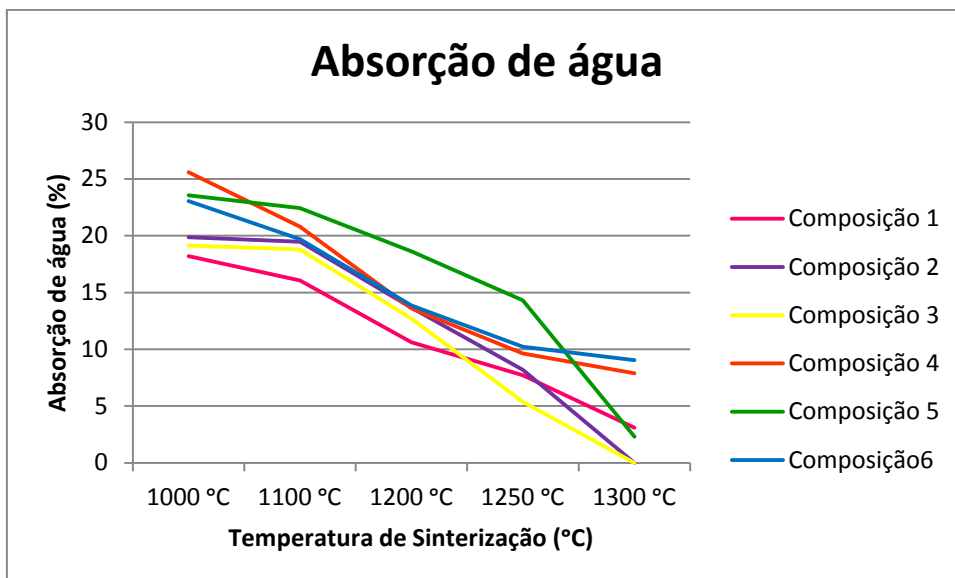


FIGURA 16 - GRÁFICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS COMPOSIÇÕES X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

#### 4.2.3 Densidade aparente (da)

A densidade aparente é uma propriedade importante no processamento de cerâmicos, que esta relacionada com os valores de resistência a flexão das peças, absorção de água e retração linear (DEMIDENKO E KONKINA, 2003). Os valores de densidade estão apresentados na tabela 13.

TABELA 13 – DENSIDADE APARENTE DOS CORPOS DE PROVA

| COMPOSIÇÃO,<br>Nº | DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> ), APÓS QUEIMA com T °C |      |      |      |         |
|-------------------|--|------|------|------|---------|
|                   | 1000   | 1100 | 1200 | 1250 | 1300    |
| 1                 | 1,57   | 1,62 | 1,84 | 1,72 | 1,46    |
| 2                 | 1,49   | 1,53 | 1,52 | 1,78 | fundido |
| 3                 | 1,59   | 1,63 | 1,68 | 1,83 | fundido |
| 4                 | 1,44   | 1,52 | 1,69 | 1,77 | 1,88    |
| 5                 | 1,40   | 1,45 | 1,53 | 1,53 | 1,54    |
| 6                 | 1,44   | 1,52 | 1,61 | 1,61 | 1,53    |

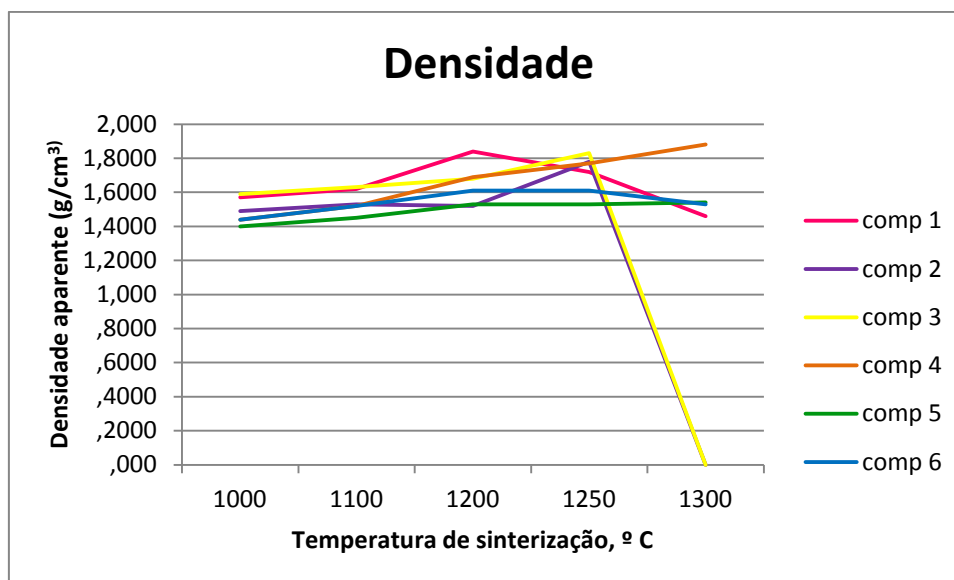


FIGURA 17 – GRÁFICO DE DENSIDADE X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Conforme a tabela 13 os valores de densidade aparente variam de 1,40 até 1,88 g/cm<sup>3</sup>. É visível na figura 17 que os valores de densidade aparente aumentam à medida que a temperatura de sinterização aumenta. Fato esperado, visto que com o aumento da temperatura de queima ocorre a redução dos poros. Para a composição nº4 o aumento da densidade aparente ocorre desde a temperatura de queima de 1000°C até 1300°C, mesmo quando a resistência sobre queda de aproximadamente 15%. Já para a composição nº1, onde a resistência mecânica segue aumentando até 1300°C, a densidade aparente diminui de 1,72g/cm<sup>3</sup> em 1250°C para 1,46g/cm<sup>3</sup> em 1300°C, confirmando os resultados de absorção de água da tabela 12, que seguem diminuindo conforme a temperatura aumenta.

Conforme Demidenko (2003) e Godinho (2005) observa-se que o processo de sinterização confere aumento da densidade. Mas na pesquisa de Garcia *et al.* (2009), a presença do catalisador gasto revela valores menores para a densidade. Nos seus experimentos, para uma mesma temperatura de sinterização 1200°C, em composições com 5, 10 e 15% de catalisador gasto, a densidade aparente é 1,63, 1,60 e 1,59g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Este fato é justificado pela estrutura do catalisador, que é poroso, assim a relação massa/volume é menor.



#### 4.2.4 Retração linear (RL)

As massas cerâmicas retraem-se, uma vez que os poros se fecham por causa da solicitação da tensão superficial, aproximando-se entre si. Tal característica é de grande importância na conformação, moldagem e cozimento, pois uma grande retração necessita de secagem muito lenta para evitar trincas e se obterem as dimensões desejadas.

Os valores de retração linear estão apresentados na tabela 14.

TABELA 14 - RETRAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

| COMPOSIÇÕES Nº | RETRAÇÃO (%), APÓS QUEIMA com T °C |       |       |       |         |
|----------------|------------------------------------|-------|-------|-------|---------|
|                | 1000                               | 1100  | 1200  | 1250  | 1300    |
| 1              | 11,06                              | 12,61 | 13,06 | 14,22 | 14,33   |
| 2              | 11,89                              | 12,67 | 13,22 | 15,08 | fundida |
| 3              | 15,01                              | 14,29 | 16,19 | 18,39 | fundida |
| 4              | 6,20                               | 9,50  | 11,92 | 13,07 | 14,67   |
| 5              | 6,83                               | 8,44  | 8,67  | 11,00 | 14,17   |
| 6              | 9,83                               | 10,94 | 12,78 | 13,44 | 12,94   |

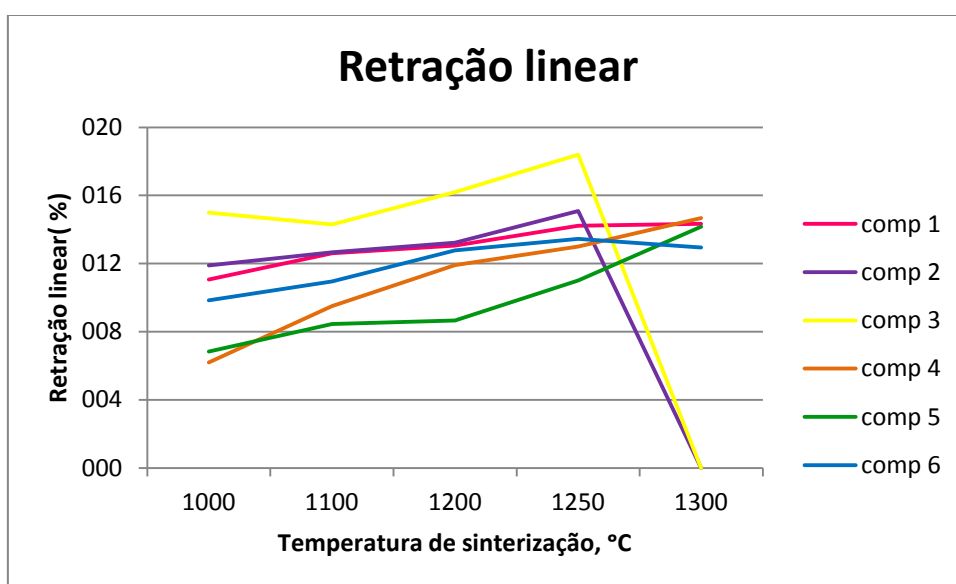


FIGURA 18 - GRÁFICO DE RETRAÇÃO LINEAR X TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

A análise da tabela 14 indica mais uma vez a influencia da temperatura de queima e processo de sinterização nas propriedades mecânicas dos corpos cerâmicos. Durante o processo de sinterização, os cristais de mulita crescem, a fase vítrea une as partículas entre si, causando retração. Os maiores valores de retração ocorrem na temperatura de 1300°C. Observa-se que quanto maior o valor da retração, maior é a probabilidade de gerar trincas, confirmando então que o maior valor de retração na temperatura de 1300°C foi 14,50% na composição nº5, como também o menor valor de resistência mecânica 4,16 MPa.

Conforme análise das propriedades mecânicas acima descritos, observa-se que durante o processo de sinterização, com aumento das temperaturas de queima, a resistência a flexão das composições cresce. Cada mistura estudada tem próprios valores máximos de resistência nas temperaturas indicadas até a fusão. Os maiores valores de resistência foram encontrados na composição nº 4, com 12,89 MPa na temperatura de 1250°C. Os valores de absorção de água, densidade e retração linear variam durante o processo de sinterização. A densidade das amostras aumenta até o valor máximo, na composição nº4 até 1,88g/cm<sup>3</sup> em 1300°C. A absorção de água diminui na composição nº4 para 7,87% em 1300°C, sendo que nesta temperatura algumas composições entraram em processo de fusão completo ou parcial. A retração segue com comportamento semelhante, aumentando conforme a temperatura cresce, até 13,84% na temperatura de 1300°C, sendo as outras composições também fundem completamente ou parcialmente.

Todas estas mudanças são explicadas pelo processo de sinterização dos componentes iniciais durante a queima dos corpos de prova. Demidenko (2003) e Kingery (1983) afirmam que a sinterização completa forma materiais densos e mecanicamente resistentes.

#### 4.3 PROCESSOS FISICO-QUIMICOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA CERAMICA

Para pesquisar e explicar os processos físico-químicos durante a sinterização dos materiais da Tabela 6, foi escolhida a composição nº4, pois foi a composição

que apresentou melhores propriedades de cerâmica convencional e refratária, sendo o maior valor de resistência a flexão, 12,89 MPa na temperatura de 1250°C. Esta pesquisa foi realizada com métodos de DRX, MEV e EDS, nas temperaturas de 1000°C, 1200°C e 1300°C.

A comparação dos difratogramas de raios-X (DRX) da composição nº 4 em diferentes temperaturas de queima (FIGURA 19 e 20), demonstra que a composição mineralógica sofre grande mudança entre 1000°C e 1200°C.

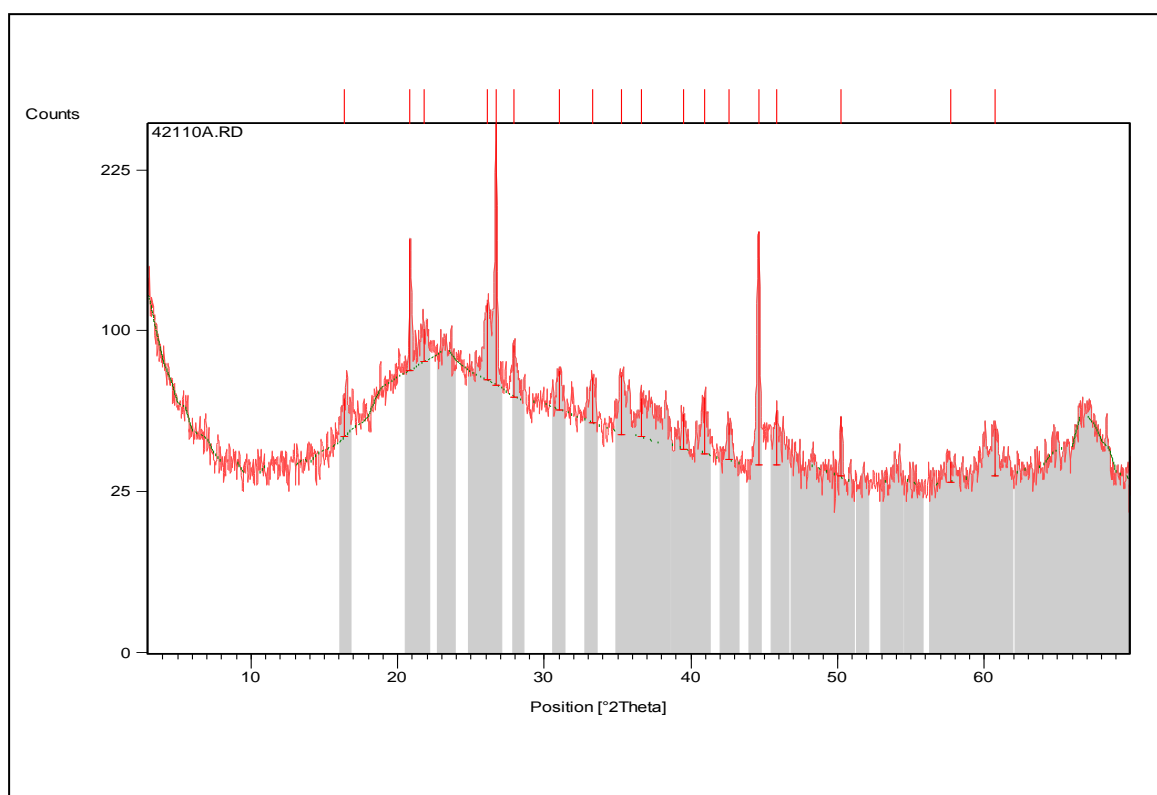


FIGURA 19 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO Nº4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1000°C

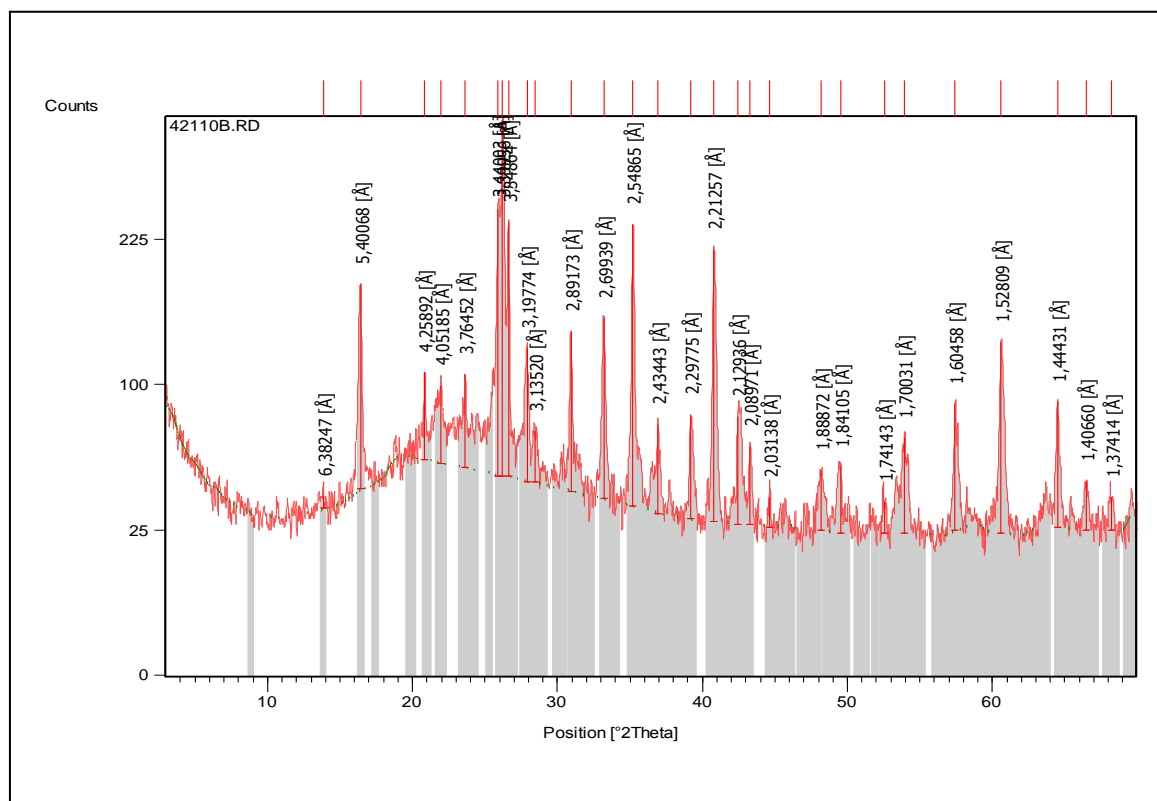


FIGURA 20 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO N°4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1200°C

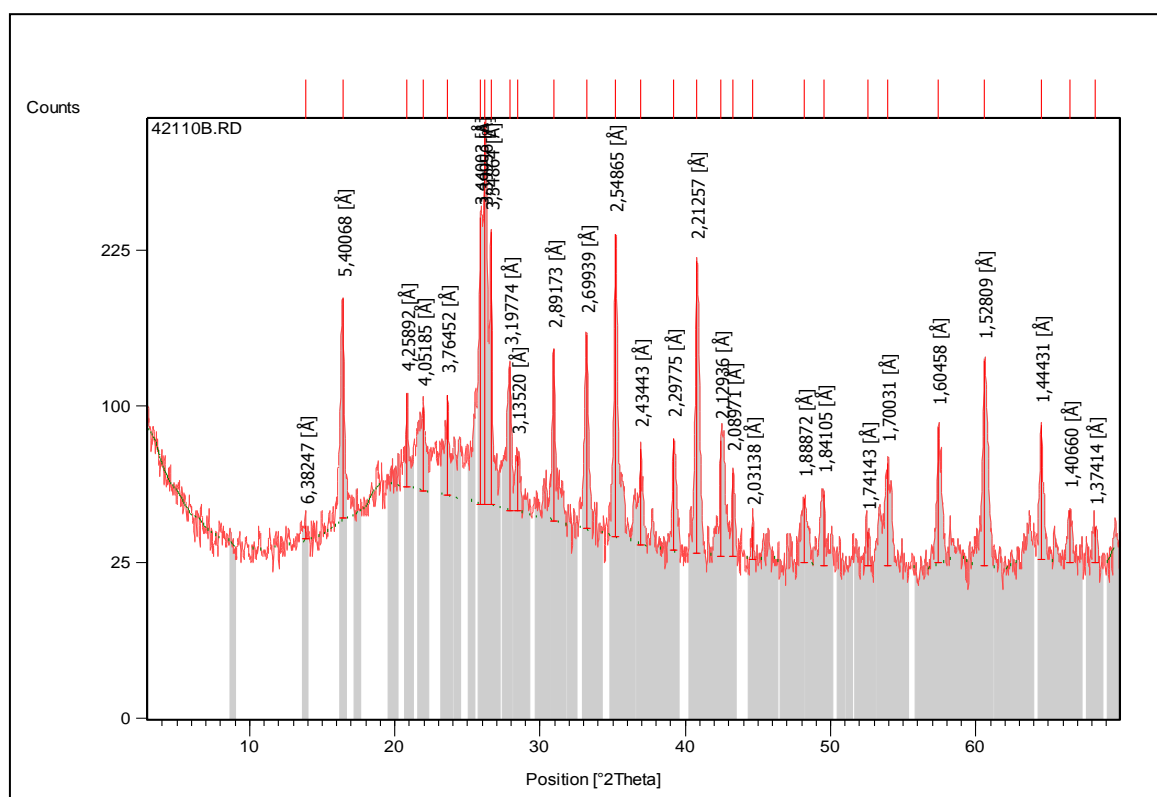


FIGURA 21 - DIFRATOGRAMA DA CERÂMICA DE COMPOSIÇÃO N°4, QUEIMADO NA TEMPERATURA DE 1300°C

Durante a sinterização na temperatura de 1000°C (FIGURA 19) ocorre a formação de quartzo  $\text{SiO}_2$  de baixa temperatura, Cristobalita  $\text{SiO}_2$  e Mulita  $\text{Al}_{4,64}\text{Si}_{1,36}\text{O}_{9,68}$  com presença significativa de fase amorfa. Com queima das amostras a 1200°C (FIGURA 16) e 1300°C (FIGURA 17) foram sintetizados cinco novos minerais: Diopside  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ; Nefeline  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ ; Lazurita  $\text{Na-Ca-Al-Si-O-S-Cl}$ ; Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e Albita  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  com pequena diminuição de fase amorfa. A síntese destes minerais e ocorrência de fase amorfa, pode ser a razão do aumento das resistências de 4,23 MPa em 1000°C até 12,89 MPa em 1250°C.

Conforme mostra a figura 22, as micrografias confirmam que para a composição nº 4, com queima a 1000°C, muitas partículas estão inicialmente separadas, os grãos estão separados e com crescimento desordenado, os poros aparecem com diferentes configurações e tamanhos, e são visíveis entre as partículas. Isto significa que o estágio de sinterização é inicial, por razão de ausência de sinais de formação de fase líquida no material.

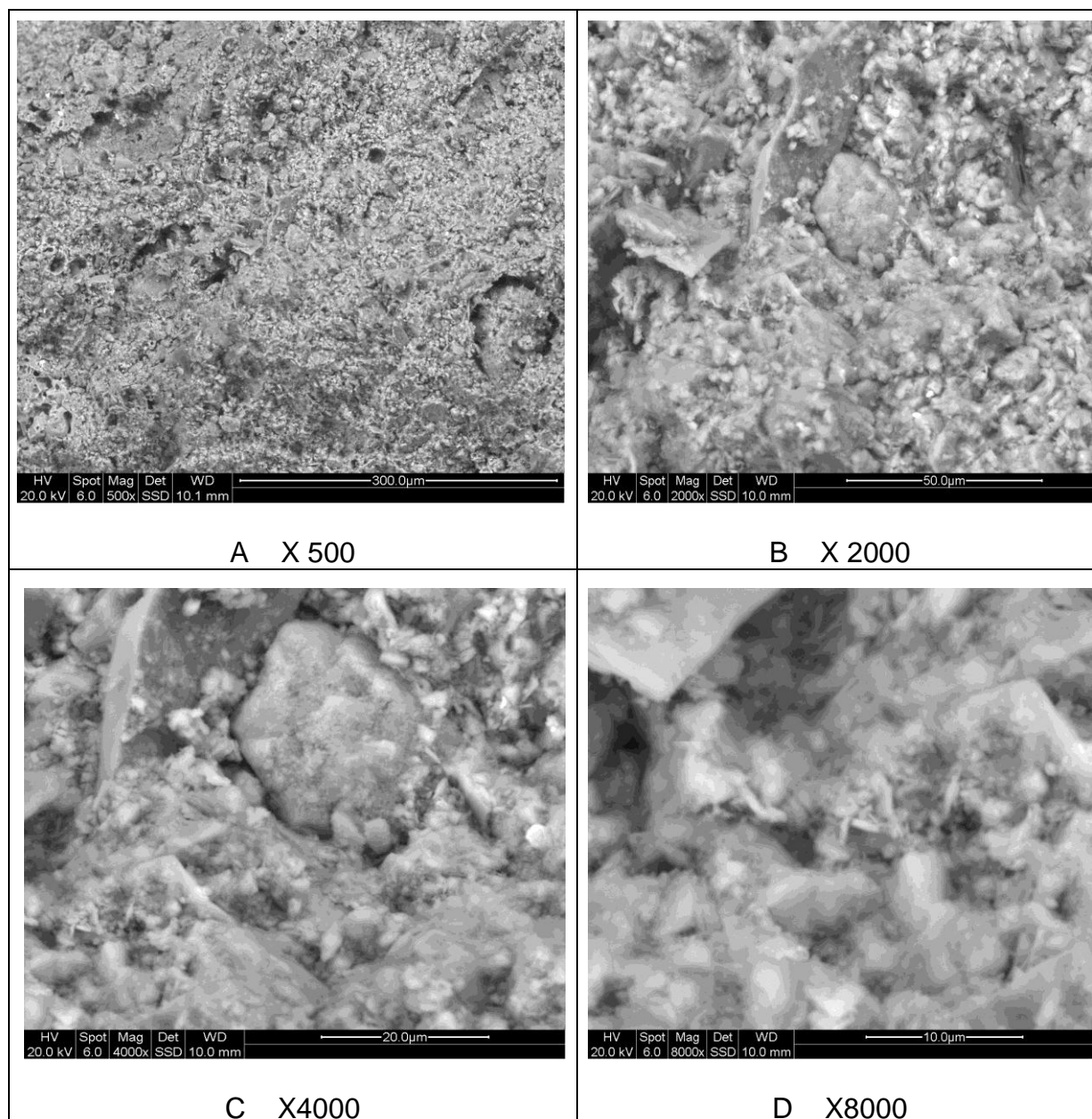


FIGURA 22 - MEV IMAGENS DE AMOSTRA N°4 APÓS DE QUEIMA COM T= 1000°C

Na figura 23, com aumento da temperatura até 1250°C está visível os resultados dos processos de sinterização, com aparecimento inicial de fase líquida, que após o resfriamento se transformam em estruturas densas, monolíticas, com superfícies vítreas (amorfais). Nas superfícies das amostras são bem visíveis poros profundos de coloração escura, em alguns pontos as estruturas destes poros esferoidais apontam para a formação de gases.

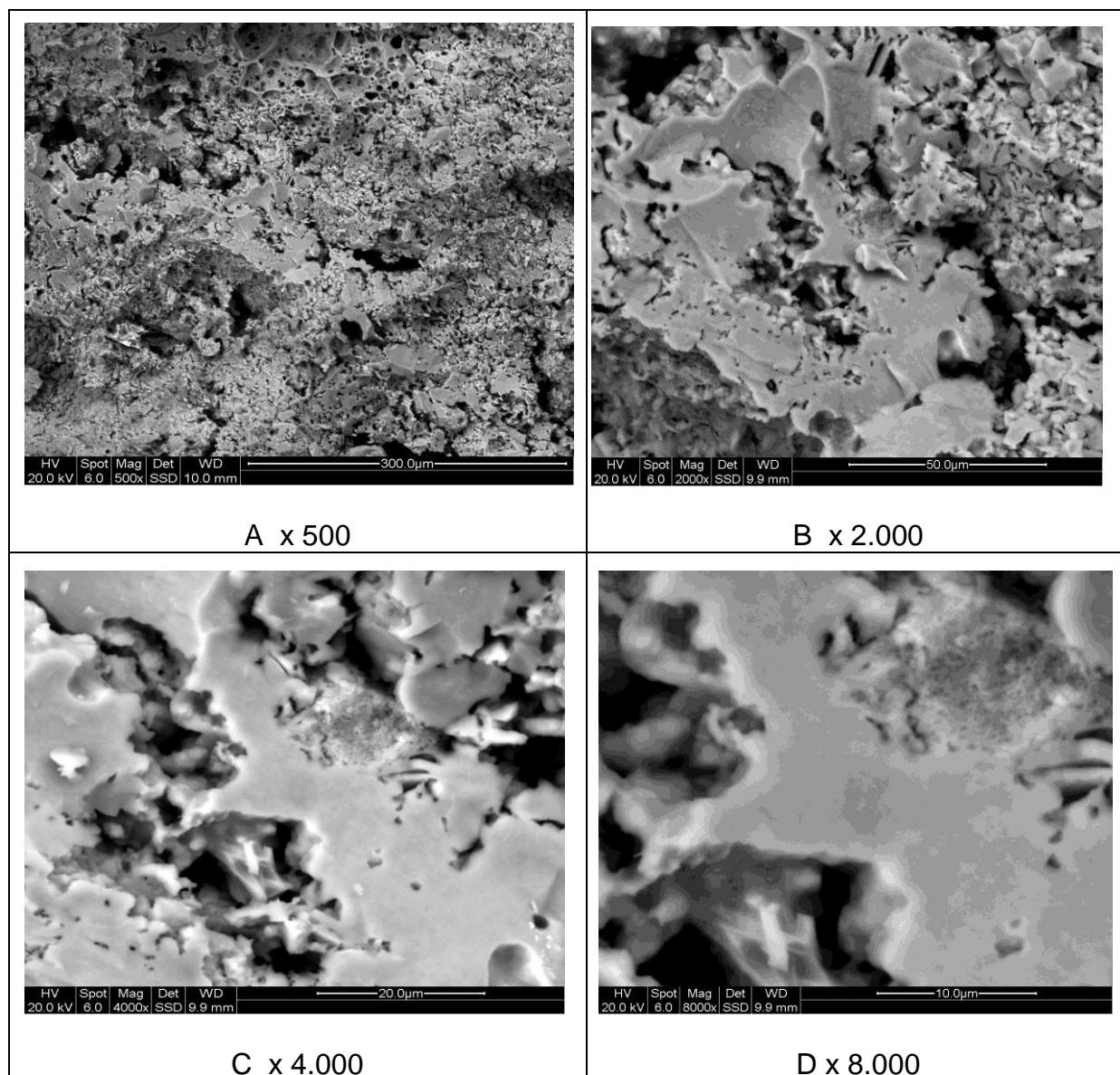


FIGURA 23 - MEV DE AMOSTRA APÓS DE QUEIMA COM T= 1250°C

Com aumento da temperatura até 1300°C (figura 24) o processo de sinterização chega a escala mais intensa para esta pesquisa, conforme figura 24-A, onde na micrografia mostra uma superfície densificada. Na figura 24-B, observa-se que cerca de metade da área apresenta superfície lisa como resultado do processo de sinterização do material. Entre os campos fundidos existem grandes poros, entendendo-se que o processo de sinterização não foi completo, porque os poros fechados não foram eliminados. Observa-se a diferença de fases, considerando os poros como uma única fase bem definida. Nas maiores magnificações este efeito é melhor visualizado.

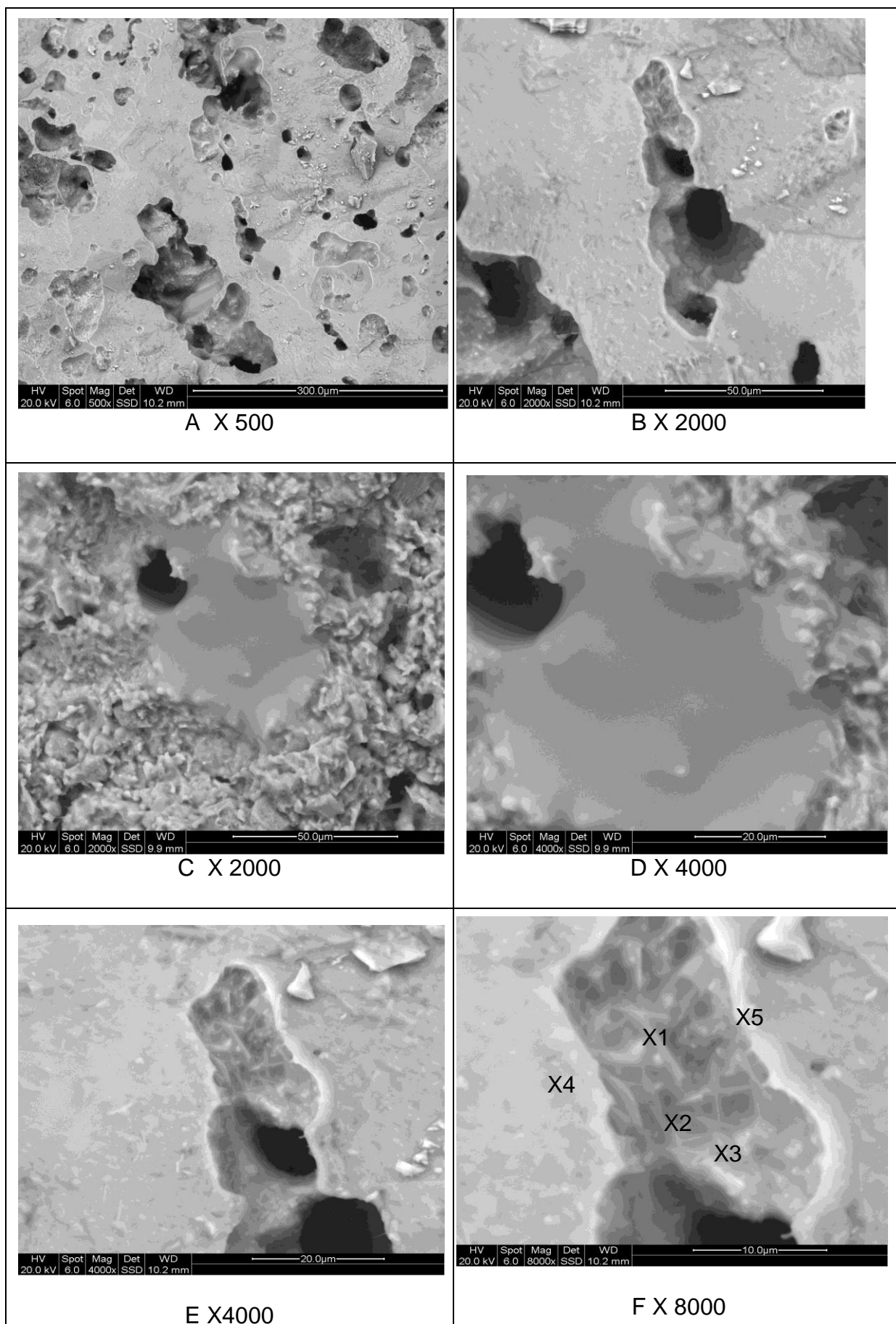


FIGURA 24 - MICROGRAFIA DA AMOSTRA N°4 APÓS QUEIMA NA TEMPERATURA DE 1300°C



Na figura 24-E e F, observa-se a formação de estruturas semelhante à cristalina, em decorrência da condensação dos gases formados nos poros fechados durante o resfriamento da cerâmica. A configuração da fase cristalina é semelhante de cristais de mulita (KINGERY, 1983)

A fim de verificar a composição química dos novos materiais, as composições nº1 e 4 foram analisadas pelo método de EDS, conforme a figura 25. Observa-se que os elementos químicos que constituíram a massa cerâmica inicial, também estão presentes nos corpos de prova, em proporções semelhantes, após o processo de queima.

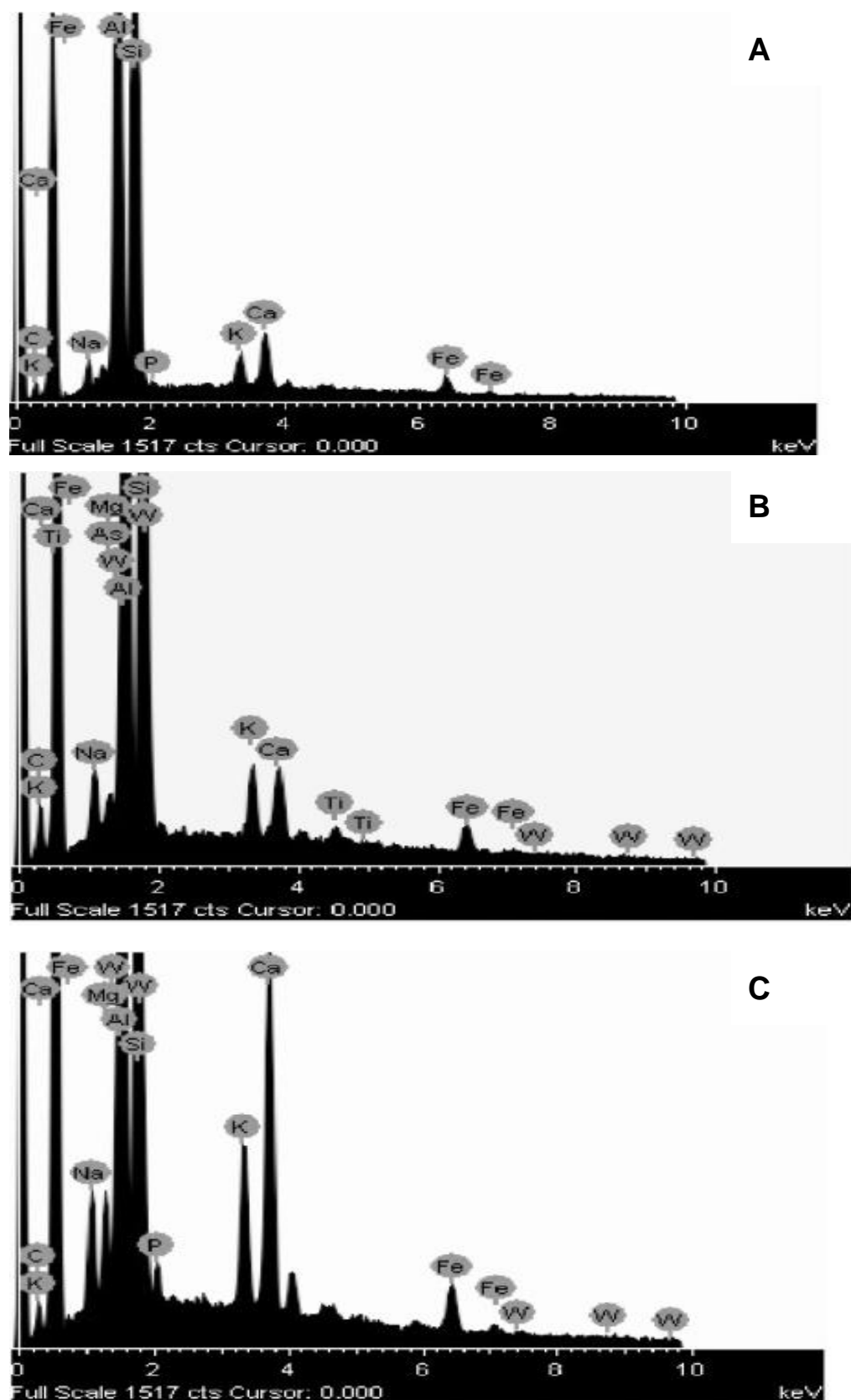


FIGURA 25 - CURVAS DE MICRO-ANÁLISE QUÍMICA POR MÉTODO DE EDS

A: COMPOSIÇÃO 4 DE T=1250°C;  
 B: COMPOSIÇÃO 4 DE T=1300°C;  
 C: COMPOSIÇÃO 1 DE T=1300°C.

Na análise química do catalisador residual, visto na Tabela 7, obtida através da FRX apareceram como elementos principais:  $\text{SiO}_2$  – 38,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24,2%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 7,7 % . Eles continuam sendo predominantes na micro análises através de EDS (TABELA 15).

TABELA 15 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA COMPOSIÇÃO Nº4, A TEMPERATURA DE 1300°C, POR MÉTODO DE EDS DA FIGURA 24-F

| COMPOSIÇÕES,<br>T°C         | Nº   | TEOR DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE ÁREAS E DE PONTOS, % DE PESO. |      |       |      |      |      |
|-----------------------------|------|--|------|-------|------|------|------|
|                             |      | Al   | Na   | Si    | K    | Ca   | Fe   |
| Composição 4<br><br>T°=1300 | Área | 26,81  | 1,56 | 45,49 | 3,64 | 8,69 | 2,71 |
|                             | 1    | 28,69  | 0,89 | 28,73 | 1,63 | 2,23 | 2,52 |
|                             | 2    | 29,94  | 0,76 | 28,59 | 1,68 | 2,17 | 2,14 |
|                             | 3    | 29,92  | 0,71 | 27,91 | 1,64 | 1,96 | 2,41 |
|                             | 4    | 32,56  | 0,67 | 27,73 | 1,45 | 1,95 | 2,28 |
|                             | 5    | 28,23  | 0,78 | 27,70 | 1,86 | 2,23 | 2,14 |

A figura 24-F foi obtida através do MEV da composição nº 4, após queima na temperatura de 1300°C. Nesta são destacados os pontos 1-5, que parecem com partículas de um corpo cristalino, com alto nível de coincidência na porcentagem de elementos químicos, apresentado na tabela 15. As pequenas diferenças são justificadas como erros do método e impurezas do corpo cristalino.

Nas áreas próximas aos pontos identificados como cristal, encontram-se formas semelhantes. Possivelmente esta drusa de cristais foi sintetizada no poro da amostra durante o resfriamento da substancia fundida.

## 5 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa ficou comprovada a possibilidade de utilização do resíduo catalítico de FCC como matéria-prima para produção de blocos cerâmicos.

Os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa possuem as seguintes propriedades mecânicas: módulo de resistência à flexão em três pontos de 3,77 a 12,89 MPa, densidade aparente de 1,40 a 1,88 g/cm<sup>3</sup>, absorção de água de 25,58 a 3,08 % e retração linear de 6,20 a 14,50%. As propriedades obtidas demonstram que o novo material obtido com o catalisador desativado pode substituir todos os blocos cerâmicos das classes 10 a 100, de acordo com a NBR 7171/92 (tabela 4) de resistência uniaxial dos blocos cerâmicos para aplicação em alvenaria.

O estudo dos processos físico-químicos de interação destes materiais durante de queima com diferentes métodos (DRX, MEV, EDS) têm como resultado a sinterização das novas formações com estruturas vítreas.

Espera-se que os materiais e as tecnologias desenvolvidas sejam altamente lucrativas tendo em vista que o uso de resíduos industriais extensamente comuns reduz o custo do produto final em comparação com o uso de materiais tradicionais.

Devido aos baixos custos do novo material, pois utiliza como matéria prima resíduo da indústria petroquímica, o trabalho apresenta também caráter social. O bloco cerâmico utilizado para alvenaria incorporado com catalisador desativado chegaria ao consumidor com custo reduzido, viabilizando a construção de maior quantidade de edificações com o mesmo investimento.

## 6 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Visto que a composição do resíduo catalítico confere refratariedade a massa cerâmica, sugere-se que os corpos de prova de composições com resíduo catalítico sejam submetidos à sinterização em temperaturas até 1800°C.

Considera-se que o resíduo do estudo é um elemento com variada composição e com classificação segundo a ABNT NBR 10004 como resíduo perigoso de classe I, visto que contém elementos traço e compostos cancerígenos. Sugere-se realizar um teste de toxicidade e análise de absorção atômica para verificar a inertização dos elementos traço nas matérias-primas e composições.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Abadie, E. **Processos de Refino**. Curitiba: Petrobras, 2002.

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 10004: Resíduos Sólidos: classificação (2004).

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 10237: Materiais refratários - classificação (2001).

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 8826: Classificação e terminologia de materiais refratários (1985).

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 7170: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria (1983).

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 6460: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria – determinação da resistência à compressão (1983).

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, NBR 6113: Materiais refratários - Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente (1990).

Afonso, J.C. et al. **Recuperação de elementos de zeólitas desativadas**. Boletim Técnico Petrobrás, 46,  $\frac{3}{4}$ , p. 351-365, 2003.

Afonso, J.C.; Aguiar, R.M.; Silva, G.C. **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrocarbonetos**. Boletim Técnico Petrobras, 46,  $\frac{3}{4}$ , p. 325-333, 2003.

Al-Dhamri H.; Melghit, K. **Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker**. Journal of Hazardous Materials 179 (2010), p.852-859.

ALVES, WENDER A.;BALDO, JOÃO B. **O potencial de utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico, parte I – caracterização**. Cerâmica Industrial, v2, n5/6, p38-40, 1997.

ALVES, WENDER A.;BALDO, JOÃO B. **O potencial de utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico, parte II.** Cerâmica Industrial, v3, n1/2, p34-36, 1998.

Ângulo,S.C.; Zordan,S.E.; John,V.M. **Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem de Resíduos na Construção Civil.** Departamento de Engenharia da Construção Civil da Escola Politécnica. São Paulo: EPUSP, 2002.

ANP. **Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Disponível em<<http://www.anp.gov.br> > Acesso em 08/05/2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações técnicas.** Disponível em:< [http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_51.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp)>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PUBLICA. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil, 2010.** Disponível em:< [www.abrelpe.org.br](http://www.abrelpe.org.br)> Acesso em 10/05/2010.

BRASIL. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Relatório consolidado de E&P de petróleo e gás natural**.p.116-170, Disponível em: < [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt)>. Acesso em 10/05/2010.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em 10/05/2010

BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Agenda 21 brasileira: resultado da consulta nacional.** Comissão de Políticas de Desenvolvimento Sustentável e da Agenda 21 Nacional. 2. ed. Brasília: 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Política nacional de resíduos sólidos.** Versão preliminar para consulta publica. Brasília: setembro de 2011.

CALLISTER Jr, W. **Ciência e engenharia de materiais:** uma Introdução, 5ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CAMARGO, M.; KOBAYOSHII, M. **Produção de coque de petróleo e sua estratégia de negociação.** XIII SIMPEPE – Bauru, SP 2006.

CAMPELO, N. S.; MORAIS, M. R.; ARAGÃO, A. F. **Estudo da utilização de resíduo cerâmico oriundo do polo oleiro dos municípios de Irandubae Manacapuru – AM, como aditivo na fabricação de telhas.** Cerâmica Industrial, v. 11(1), p. 44-46, jan/fev, 2006.

CASAGRANDE, M.C. *et al.* **Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico.** Cerâmica Industrial, v.13, n.1-2, p.34-42, 2008.

CAVALCANTI, J. E. A década de 90 é dos resíduos sólidos. **Revista Saneamento Ambiental**, nº 54, p. 16-24, nov/dez 1998. Disponível em <<http://www.sambiental.com.br/SA/default.asp?COD=140&busca=&numero=54>>. Acesso em 05 jan 2011.

CERQUEIRA, H.S.; CAEIRO, G.; COSTA, L.; RIBEIRO F. R. **Deactivation of FCC catalysts – a review.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 292, p. 1–13, 2008.

DAL BÓ, MARCELO, BARBETTA, PEDRO A., HOTZA, DACHAMIR. **Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais.** Cerâmica Industrial, v12, n1/2, p42-46, 2007.

DEGNAN, T.F. JR. **Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries.** Studies in Surface Science and Catalysis. V. 170, Pages 54–65, 2007.

DEMIDENKO N.I., KONKINA E.C. **Sintering of ceramic mixtures based on natural wollastonite.** Glass Ceramics, 60 (1-2):17-8, 2003.

ESCARDINO, A. *et al.* **Utilizing the used catalyst from refinery FCC units a substitute for kaolin in formulation ceramic Frits.** Waste Management & Research, v.13, p.569-578,1995.

FABRICA CARIOCA DE CATALISADORES. **Nova sociedade no setor da catálise.** Disponível em:<[http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod\\_Estrutura=125&idConteudo=9511](http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_Estrutura=125&idConteudo=9511)>. Acesso em 01/05/2010.

FAJARDO, B.F. **Aproveitamento de dois resíduos industriais – pó do corte do granito e catalisador do craqueamento do petróleo – na fabricação de elementos construtivos estruturais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.



FAY, L. **Aproveitamento de resíduos siderúrgicos para a fabricação de elementos construtivos para alvenarias na construção civil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FIESP. **Resíduos Sólidos.** Disponível em :<  
[http://www.fiesp.com.br/ambiente/area\\_tematicas/residuos.aspx](http://www.fiesp.com.br/ambiente/area_tematicas/residuos.aspx)>. Acesso em 09/05/2010.

GARCIA, L.P; CRUZ, R.T. DA; BRAGANÇA, S. R. **Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos.** Cerâmica 55, p.145-150, 2009.

GODINHO, K. O., HOLANDA, J. N.; SILVA, A.P. **Production and evaluation of technological properties of ceramic specimens based on the mix clay-recycled glass.** Cerâmica 51, p. 419-427, 2005.

GUIMARÃES, J. E. P. **A Cal - Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil.** 2ª. Ed. – São Paulo: Pini, 2002.

IN-SU H.;CHANG-BOCK, C.; RIGGS, J. **Modeling of a fluidized catalytic cracking process.** Computers & Chemical Engineering. v.24, Issues 2–7, p.1681–1687, 2000.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics,** 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1983.

LUZ, A.B. **Zeolitas: Propriedades e Usos Industriais.** n.68, Serie Tecnológica Mineral. CETEM. Rio de Janeiro, 1995.

MACIULAITIS, R.; MALAISKIEN, J. **New quality regulation system for manufacture of ceramic products.** Construction and Building Materials 21, p. 258-268,2007.

MAGALHÃES, P.F.**Estudo de viabilidade de incorporação de lodo de estação de tratamento de água na produção de cerâmica vermelha.** Dissertação (Mestrado), Pontificia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro, 2003.

MALAISKIEN, J.; MACIULAITIS, R.; KICAITE, A. **Dependence of ceramics physical-mechanical properties on chemical and mineralogical composition.** Construction and Building Materials 25, p.3168–3174, 2011.

MARAFI, M.; STANILAIUS, A. **Options and processes for spent catalyst handling and utilization.** Journal of Hazardous Materials B101, p.123-132, 2003.

MARAFI, M.; STANILAIUS, A. **Studies on recycling and utilization of spent catalyst: preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental 71, p.199-206, 2007.

MARCILLY C. **Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals.** Journal of Catalysis, V. 216, Issues 1–2, p. 47–62, 2003.

MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. **Effect of oily waste addition to clay ceramic.** Ceramics International 31(2):353–358, 2005.

MEI-IN CHOU, LU-MING CHEN, YI-CHIEH LAI, SHENG-FU CHOU. **Making fired bricks with spent equilibrium catalyst - A technical feasibility study.** Journal of solid waste technology and management. v35, nº04, p. 200-208, nov/2009.

MENDONÇA, LUCIANO A. DE. **Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas.** Dissertação (Mestrado em engenharia Metalurgia e Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2005.

MENEZES, R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** Vol.6 n. 2, Campina Grande: 2002.

MYMRIN V., BORGO S. C. **Galvanic processes wastes recycling for producing of ceramic materials.** J. Resources, Conservation & Recycling, v.38, p.137, 2007.

MYMRIN V., BORGO S.C., PONTE H.A. **Resíduos de Processos Galvânicos como Principais Componentes da Produção de Cerâmica Vermelha.** Cerâmica Industrial, v.11, nº 5/6, p.43-46, 2006.

NORTON, FREDERICK HARWOOD. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradutor Jefferson Vieira de Souza Ed. Universidade de São Paulo. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

PACEWSKAB, B.; BULOWSKAA, M.; WILIN'SKAB, I. **Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium**. Cement and Concrete Research 34, p. 759–767, 2004.

PAYÁ, J. *et al.* **Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland**. Materiales de Construcción, Vol. 59, 296, p. 39-54, octubre-diciembre, 2009.

PAYÁ, J. *et al.* **Reusing of spent FCC catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes**. Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción (GIQUIMA). Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil. Universidad Politécnica de Valencia. 2004.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland**. 12<sup>a</sup>. edição. Rio de Janeiro: Editora Globo, 1993.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. 2<sup>a</sup>. edição. Rio de Janeiro: Editora Globo, 1976.

PINTO, C.A.; GONÇALVES, J. P.; BUCHLER, P.M. **The Use of Catalytic Cracking Spent Catalysts as a Substitute for Cement to Reduce Carbon Dioxide Emissions**. Hydrocarbon World, Volume 4 Issue 2: 84-85, 2008.

PRADO, V.S. ET AL. **Obtenção de Fritas Utilizando Resíduos Industriais: Uso de Resíduo Perigoso da Indústria do Alumínio – SPL**. Cerâmica Industrial, v.13, n.6, p. 33-37, 2008.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2<sup>a</sup> Ed. rev. E amp São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1989.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2<sup>a</sup> Ed. rev. e amp. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1989. v.3.

SIDDIQUE, T; NAIK, R. RAFAT E KRAUS, R.N. **Uso das cinzas de madeira em materiais à base de cimento.** Referência: CBU-2003-19

STAMIREN. D. N. **Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series: a review.** International Applied Science, Inc., 4630,1972.

SU, NAN; FANG, HUNG-YUAN; CHEN, ZONG-HUEI; FU-SHUNG, LIU. **Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution.** Cement and Concret Research v. 30, p.1773-1783, 2000.

SUN, D.D. *et al.* **Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix.** Journal of Hazardous Materials B87, p. 213–223, 2001.

VAN LACK, LAWRENCE H. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** Tradução Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. Ed. Universidade de São Paulo. São Paulo: Edgard Blucher,1973.

Valentin, A., Pranas, B. , Marius, A., Ina, P., Rimvydas, S. **Modification of petrochemical fluid catalytic cracking catalyst waste properties by treatment in high temperature.** Modern Building, Structures and Tecnique.Vilnius Gediminas Technical University. P.6 – 12, 2010.

WU, J.H.; WU, L. **The effect of oil-cracking on catalyst on the compressive strength of cement past and mortars.** Cement and Concret Researche, v 30, p. 245-253, 2003.

[http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro\\_do\\_petroleo/reservatorios\\_de\\_petroleo.pdf](http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/engenheiro_do_petroleo/reservatorios_de_petroleo.pdf) ACESSO EM 26/03/2012

[http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento\\_metal\\_pesado/Elemento\\_metal\\_pesado.html](http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html) acesso em 18/04/2012

[www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/11898/11898\\_4.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/11898/11898_4.PDF) acesso em 16/04/12

## ANEXOS

### Anexo A

(informativo)

#### Codificação de alguns resíduos classificados como não perigosos

| Código de identificação   | Descrição do resíduo                         | Código de identificação | Descrição do resíduo               |
|---|--|-------------------------|------------------------------------|
| A001  | Resíduo de restaurante (restos de alimentos) | A009                    | Resíduo de madeira                 |
| A004  | Sucata de metais ferrosos                    | A010                    | Resíduo de materiais têxteis       |
| A005  | Sucata de metais não ferrosos (latão etc.)   | A011                    | Resíduos de minerais não-metálicos |
| A006  | Resíduo de papel e papelão                   | A016                    | Areia de fundição                  |
| A007  | Resíduos de plástico polimerizado            | A024                    | Bagaço de cana                     |
| A008  | Resíduos de borracha                         | A099                    | Outros resíduos não perigosos      |
| NOTA Excluídos aqueles contaminados por substâncias constantes nos anexos C, D ou E e que apresentem características de periculosidade. |  |                         |                                    |